Ueber

Calciumborat

und über die

Bestimmung der Borsäure.

Eingereicht von

Robert Mandelbaum.

München 1907.

Buchdruckerei L. Mössl, Inh. Fritz Voglrieder, Klenzestr. 34.

Ueber

Calciumborat

und über die

Bestimmung der Borsäure.

Von der K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung
der Würde eines **Doktors der technischen Wissenschaften**
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

MÜNCHEN
BIBLIOTHEK
BIBL.

Vorgelegt von
Robert Mandelbaum
aus München.

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann

Korreferent:
Prof. Dr. A. Lipp

Tag der mündlichen Prüfung: **8. März 1907.**

München 1907.
Druck von L. Mössl (Inh. Fritz Voglrieder) Klenzestrasse 34.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Herrn Professor Dr. W. Muthmann möchte ich an dieser Stelle für das stets bekundete rege Interesse meinen ergebensten Dank aussprechen.

Vielen Dank schulde ich Herrn Privatdozenten Dr. H. Hofer, der mich stets mit wertvollen Ratschlägen unterstützte.

Inhalts-Uebersicht.

	Seite
Einleitung	1
Ueber Borsäurebestimmung	3
Skizze des Apparates	15
Ueber Calciummonoborate	21
Kurvenbild der Löslichkeit von tetra- und hexahydratischem Calciummonoborat	49

Mit Versuchen über die Darstellung von Borstickstoff beschäftigt, erschien es mir als das Geeignetste, die durch ihre Einfachheit bestrickende Methode von Wöhler[1]), welche auf der Einwirkung von Salmiak auf entwässerten Borax in der Glühhitze beruht, anzuwenden. Beim Versuch, durch Lösen des entstandenen Natriumchlorides den Borstickstoff zu isolieren, wurde eine Zersetzung des Borstickstoffes durch das Wasser beobachtet. Es lag daher nahe, die Reaktion so zu ändern, dass ein in Alkohol lösliches Chlorid entsteht, da vorausgesetzt wurde, dass Alkohol ohne Wirkung auf Borstickstoff sei.

Aus diesem Grunde wurde an Stelle von Borax Calciumborat genommen. Eine genaue Untersuchung der Einwirkung von Salmiak auf Calciumborat setzte natürlich ein eingehendes Studium des verwendeten Calciumborates voraus. Nachdem jedoch die einschlägige Literatur über Calciumborat sehr widerspruchsvolle Angaben enthält, waren umfassende Arbeiten über das Ausgangsmaterial unerlässlich. Für die hiezu nötigen Untersuchungen war aber vor allem eine einfache und exakte Bestimmungsmethode der Borsäure Bedingung. Da zuverlässige Mitteilungen über eine solche Bestimmung nicht vorhanden

[1]) Liebig's Annalen f. Ch. u. Ph. 74, 70.

waren, musste ich mich entschliessen, erst genaue Untersuchungen über die Analyse der Borsäure auszuführen.

Nach Erledigung dieser Fragen wurden orientirende Versuche mit Calciumborat und Salmiak gemacht. Dieselben lehrten, dass das Studium dieser Reaktion noch lange Zeit beanspruchen würde, so dass ich darauf verzichtete, eingehende Versuche über Borstickstoff anzustellen.

Die vorliegende Arbeit zergliedert sich in zwei Teile, deren erster die Borsäurebestimmungsmethode behandelt, während im zweiten Teil über die Darstellung und Analysen von Calciummonoboraten berichtet wird.

I. Ueber die Analyse der Borsäure.

Für die quantitative Bestimmung der Borsäure wurden zahlreiche Methoden vorgeschlagen, über welche in der Literatur mehrere kritische Zusammenstellungen veröffentlicht wurden. Ausserordentlich eingehend haben Reischle[1]) und Thaddeeff[2]) dieses Gebiet bearbeitet. Besonders ersterer kommt zu dem Resultat, nachdem er sämmtliche bekannte Methoden zur Bestimmung der Borsäure einer genauen Prüfung unterzogen hatte, dass es in allen Fällen, in welchen die Borsäure an eine als Sulfat wägbare Base gebunden ist, das Empfehlenswerteste ist, das Bor als Fluorborammonium zu verflüchtigen und die Borsäure aus der Differenz zu bestimmen. „In allen Fällen, in welchen dieses Verfahren nicht durchgeführt werden kann, ist es gut, sich nicht sicher auf die Resultate der anderen Methoden zu verlassen."

Thaddeeff gibt ebenfalls eine genaue Uebersicht und glaubt zu dem Schluss kommen zu können, den Zustand, in welchem die Aufgabe, Bor zu bestimmen, sich befindet, nicht als so „trostlos" zu bezeichnen, wie dies Reischle getan hat. Jedenfalls ist auch aus dieser Abhandlung ersichtlich, dass zur genauen gravimetrischen Bestimmung der Börsäure keine geeignete Wägungsform bekannt ist. Die acidimetrische Bestimmung führt wegen des bekanntlich sehr schwachsauren Charakters der Bor-

[1]) Z. f. anorg. Ch. 4. 111.
[2]) Z. f. anal. Ch. 36. 568.

säure zu ungenauen Resultaten. Da die bei der Titration mit Laugen entstehenden Borate stark hydrolytisch gespalten sind, wird der Farbenumschlag der anzuwendenden Indikatoren ein unscharfer.

Die oben angeführten Abhandlungen enthalten bezüglich der massanalytischen Borsäurebestimmungsmethoden die denkbar abfälligsten Urteile. Reischle z. B. hält es nicht für nötig, darüber Zalenbelege anzuführen. Den Vorschlag von H. Will[1]), Borsäure mit Barytwasser direkt zu titriren, erklärt R. Hefelmann[2]) höchstens für technische Zwecke geeignet. Bezüglich des eigenartigen Verfahrens von Smith[3]), Borsäure mit Hilfe von Manganosulfat zu bestimmen, kommt Bodewig[4]) zu der schroffen Aeusserung, dass es ihm unerklärlich sei, wie man nach dieser Methode zu Resultaten gelangen könnte, die mit denen nach anderen Methoden gefundenen übereinstimmen.

Wertvoll für die volummetrische Bestimmung der Borsäure musste die von Klein[5]) zuerst beobachtete Tatsache werden, dass ein Zusatz von Mannit die sauren Eigenschaften der Borsäure erheblich verstärkt.[6]) Er gibt an, dass eine wässerige Lösung von Mannit und Borsäure, die er mit dem Namen „Mannitoborsäure“ belegt, stark sauer reagirt. Eine $\frac{1}{50\,000}$ normale Lösung färbe Lackmus noch deutlich

---

[1]) Ref.: Z. f. anal. Ch. 28. 100.

[2]) Pharm. Zentralhalle 9. 116.

[3]) Americ. chem. Journal 4. 279; Ref.: Z. f. anal. Ch. 22. 254.

[4]) Z. f. anal. Ch. 23. 149.

[5]) J. de Phys. et de Ch. IV. 28. 173 u. Comptes rendus (1878) 86. 826.

[6]) Veranlasst durch Untersuchungen von Biot (A. phys, chim. III. 11.83) und von Pasteur (ebenda III 31.81) über die Verstärkung der optischen Eigenschaften von organischen Säuren durch Borsäure, benützt Vignon (l. c. 1874. V. 2. 433) dieselbe zur Untersuchung der optischen Eigenschaften von Mannit. Er beobachtet jedoch hiebei nicht, welche Veränderungen mit der Borsäure vor sich gehen. — Vgl. C. Bouchardat: Annales de Ch. et de Ph. 1875 V. 6. 100. — A. Senier and A. J. G. Lowe: Pharm. Journ. and Translations 1877/78 III. 8. 819. — W. R. Dunstan: ebenda 1882/83. III. 13. 257. — R. Sulzer: Deutsch-amerik. Apothekerzeitung: 1886. 7. 596. — C. Jehn: Archiv der Pharmacie: 1887. III. 25. 150.

rot. Ebenso erteile ein Mannit-Ueberschuss Lösungen von Tetraboraten saure Reaktion, so dass sogar Calcium- und Baryumcarbonat davon unter Kohlendioxydentwicklung gelöst werden. Dieselbe Wirkung wie Mannit äussern Glycerin, Erythrit, Dextrose, Lävulose und Galactose.

Lambert[1]) findet, dass überhaupt alle mehrwertigen, primären Alkohole und solche Phenole, bei welchen zwei Hydroxylgruppen in Orthostellung zu einander stehen, die sauren Eigenschaften der Borsäure verstärken. Zur Erklärung der acidifizirenden Wirkung dieser Substanzen nimmt er Bildung „gepaarter Borsäuren“ an. Doch gibt er bezüglich des chemischen Vorganges keine näheren Angaben.

R. T. Thomson[2]) glaubt die Wirkung des Glycerins auf die Aufhebung der hydrolytischen Spaltung der Borate zurückführen zu können. Er verfolgt zum ersten Mal die Einwirkung von Glycerin auf Borsäure quantitativ und stellt fest, dass die Verstärkung der Acidität der Borsäure bei Zugabe von 2 Vol.% Glycerin bereits bemerkbar wird. Der Höhepunkt der Acidität der Borsäure wird erreicht bei Gegenwart von 30% Glycerin. Eine weitere Steigerung des Glyceringehaltes ist ohne Einfluss. Fügt man zu einer Borsäurelösung bei Gegenwart von Glycerin und Phenolphtaleïn $\frac{n}{10}$ Natronlauge, so tritt eine sehr scharfe Endreaktion auf, wenn das Glycerin am Schlusse der Titration noch 30% der Flüssigkeitsmenge beträgt. Der Farbenumschlag vollzieht sich genau in dem Augenblick, in welchem auf ein Molekül Borsäure ein Molekül Natriumhydroxyd entfällt. Das gebildete Mononatriumborat ist also bei Gegenwart von Glycerin neutral. Um dieses Verhalten zur acidimetrischen Bestimmung der Borsäure in Boraten verwerten zu können, schlägt Thomson vor, die Borsäure durch eine der Base entsprechenden Menge $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure mit Benützung von Methylorange als Indikator frei zu machen und

---

[1]) Lambert: Comptes rendus 108. 1016 u. 1017.

[2]) Journ. of Soc. of chem. Industry 1893, 12. 433 Ref: Centralbl. 93. II. 287.

dann nach Zugabe von Glycerin und Phenolphtaleïn mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge zu titriren.

L. Barthe[1]) findet bei Kontrolle dieser Methode, dass sie gute Resultate liefert. Er macht aber die sehr wichtige Bemerkung, dass Alkohol eine schädigende Wirkung ausübt, indem durch seine Anwesenheit der Farbenumschlag verzögert wird.

Weitere Untersuchungen hat Gunner Jörgensen[2]) darüber veröffentlicht. Die von ihm konstatirte Genauigkeit der Methode veranlasste ihn, diese zur Prüfung von Conservirungs- und Nährmitteln vorzuschlagen, ohne an den Vorschriften besondere Aenderungen vorzunehmen.

Einen bemerkenswerten Fortschritt machte v. Spindler[3]), indem er in zu untersuchenden Boraten die Borsäure durch Phosphorsäure in Freiheit setzt und nach Zugabe von Methylalkohol — nach Rosenbladt[4]) — als Methylborat in eine Vorlage abdestillirt. Dem Destillat wird kohlensäurefreie überschüssige $\frac{n}{10}$ Natronlauge zugegeben, der Methylalkohol möglichst abdestillirt und der Rückstand mit 50% säurefreiem Glycerin versetzt. Unter Benützung von Phenolphtaleïn als Indikator wird der Ueberschuss der Natronlauge mit $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure bestimmt.

Versuche.

Diese Methode Spindler's, deren Veröffentlichung zeitlich mit meinen Versuchen, die Borsäure zu bestimmen, zusammenfiel, schien mir für meine Zwecke sehr geeignet zu sein. Bei meinen ersten Versuchen, welche ich ausführte, um die Titration der Borsäure bei Gegenwart von Glycerin kennen zu lernen, war es mir besonders darum zu tun, den Einfluss von Alkohol auf den Farbenumschlag festzustellen, da bei den Analysen die durch Versetzen der Substanz mit Phosphorsäure in Freiheit gesetzte Borsäure

[1]) Journ. pharm. Chim. V. 29. 163. Ref.: Centralbl. 94. I. 605.
[2]) Z. f. angew. Ch. 1897. 5.
[3]) Chemiker-Ztg. 1905. 42. 582.
[4]) Ref: Z. anal. Ch. 26. 118.

durch Uebertreiben mit Methylalkohol isolirt werden sollte. Deshalb wurden folgende Versuche angestellt. Zuerst wurde die Titration bei Gegenwart von Glycerin in wässeriger Lösung und dann in alkoholischer Lösung vorgenommen und zwar so, dass einmal ein Ueberschuss vom $\frac{n}{10}$ Natronlauge angewendet und mit $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure zurücktitrirt, ein zweites Mal die Acidität der Borsäure direkt mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge gemessen wurde. Es wurden also zwei parallele Versuchsreihen ausgeführt. Es ergaben sich bei denselben, auch bei mehrfacher Wiederholung der Versuche, so gleichmässige Resultate, dass ich mich wohl darauf beschränken darf, nur je einen Versuch anzugeben. Bei den nachfolgender Tabelle zugrunde liegenden Versuchen wurden in den Fällen 1 und 3 alkoholische, in den Fällen 2 und 4 wässerige Borsäurelösung verwendet.

a) Ein Ueberschuss angew. Natronlauge mit $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure zurücktitrirt:

Angew. Borsäure	$NaBO_2$ entspr. $\frac{n}{10}$ NaOH	ccm $\frac{n}{10}$ NaOH	%
1. 0.2201 gr	35.50	35.50	100.0
2. 0.2399 „	38.70	38.75	100.12
b) direkte Messung der Borsäure mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge:			
3. 0.2201 gr	35.50	35.55	100.13
4. 0.2399 „	38.70	38.70	100.00

Die Resultate weisen eine sehr grosse Genauigkeit auf. Zugleich zeigt sich, dass die Borsäure bei Gegenwart von Glycerin tatsächlich als Metasäure fungirt. Am bedeutungsvollsten ist aber, dass ich im Gegensatz zu Barthe konstatiren kann, dass der Farbenumschlag sowohl in wässeriger als auch in alkoholischer Lösung ausserordentlich präcis ist.

Nach dem befriedigenden Ausgang dieser Vorarbeiten schritt ich zur näheren Untersuchung der Angaben Spindler's, dessen Versuchsanordnung folgende war. In einen Rundkolben bringt man die zu untersuchende Substanz, versetzt mit etwas Methylorange und gibt tropfenweise so viel Phosphorsäure zu, dass deutliche Rotfärbung des Indikators eintritt. Der Kolben trägt einen kleinen Tropf-

trichter, durch welchen Methylalkohol zugegeben werden kann. Durch ein Kjeldhal'sches Destillationsrohr ist er mit einem Kühler verbunden, an den eine Vorlage angeschlossen ist. Für die rasche und vollständige Verflüchtigung der Borsäure ist möglichst wasserfreier Methylalkohol nötig. Während zur Verflüchtigung von 0,2 gr Borsäure 50—60 ccm absoluter Methylalkohol reichen, ist diese Menge bei 5% Wassergehalt bereits ungenügend Bei 10% Wassergehalt benötigen 0,2 gr Borsäure mehr als 250 ccm Methylalkohol. Aus diesem Grund wird die im Kolben befindliche Borsäurelösung möglichst bis zur Trockene verdampft. Versetzt man eine noch wasserhaltige Substanz mit etwas Methylalkohol, so scheidet sich (nach Spindler) ein Kristallbrei aus, der beim Erhitzen so stark stösst nnd spritzt, dass die Destillation unmöglich ist. Man setzt den Alkohol in Mengen von 10 ccm zu, welche jedesmal vollständig abdestillirt werden sollen. Die Verflüchtigung der Borsäure ist eine vollkommene, wenn ein am Kühler entnommener Tropfen Alkohol nicht mehr grün brennt. Das ganze Destillat versetzt man nun mit einer so grossen Menge $\frac{n}{10}$ Natronlauge, dass die zu erwartende Borsäure sicher gebunden wird. Dann destillirt man den Methylalkohol zum grössten Teil ab, fügt Glycerin hinzu und führt die Titration in schon beschriebener Weise durch. Die zu verwendende Natronlauge muss selbstverständlich kohlensäurefrei sein, weil sonst zu grosse Borsäurezahlen erhalten werden würden.

Für meine Versuche bereitete ich mir eine solche Natronlauge aus metallischem Natrium, das zur Vergrösserung der Oberfläche durch eine Natriumpresse in Bandform gebracht wurde. Um die Kohlensäure der Luft möglichst fern zu halten, wurde das Natrium in einem Silbertigel rasch unter eine Glasglocke gebracht, unter welcher sich eine Schale mit verdünnter Kalilauge befand. Sie lieferte das Wasser, welches zur Auflösung des Natriums nötig war. Von Zeit zu Zeit wurde die Glocke evacuirt, um einem Ueberdruck durch den entstandenen Wasserstoff vorzubeugen. Zwischen Saugpumpe und Glocke wurde ein Natronkalk-

rohr eingeschaltet, um ein Eindringen von Kohlensäure zu verhindern. Nachdem das Natrium vollkommen aufgelöst war, wurde die entstandene Lauge mit einer entsprechenden Menge luftfreien Wassers verdünnt und in das Vorratsgefäss einer Zuflussbürette [1]) eingefüllt. Dies war natürlich deswegen nötig, um die Kohlensäure fern zu halten. Die Urprüfung der $\frac{n}{10}$ Natronlauge geschah mit reiner kristallisirter Oxalsäure. Zur Titerstellung der benötigten $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure wurde Dinatriumcarbonat verwendet, das aus Mononatriumcarbonat dargestellt wurde. An Stelle dieses Salzes bediente ich mich später zu gleichem Zwecke des Borax, der von Salzer [2]) als Grundlage für die Acidimetrie vorgeschlagen wurde, weil er durch Umkristallisiren leicht gereinigt werden kann, sehr luftbeständig ist und ein sehr hohes Molekulargewicht besitzt.

Nach diesen Vorbereitungen wurde zu Versuchen, die Borsäure aus einem Borat zu isoliren, geschritten. Der zuerst benützte Apparat bestand aus einer Retorte von 150 ccm Inhalt, welche einen Tropftrichter trug und durch einen Kühler mit einer Vorlage verbunden war. Als Kontrollsubstanz wurde reiner, mehrfach umkristallisirter, lufttrockener Borax gewählt, dessen eben angeführte Eigenschaften ihn auch für den vorliegenden Zweck sehr geeignet erscheinen liessen. Eine genau gewogene Menge Borax wurde in die Retorte gebracht und mit syrupöser Phosphorsäure und etwas Methylorange versetzt. Durch Schütteln und gelindes Erwärmen wurde die Einwirkung von Phosphorsäure auf Borax vervollständigt, was an dem veränderten Aussehen des Gemisches erkennbar war. Da dasselbe eine kaum nennenswerte Menge Wasser enthalten konnte, wurden ohne Weiteres die ersten 10 ccm absoluter Methylalkohol zugegeben. Zur Erleichterung des Siedens wurde eine Spirale aus dünnem Platindraht benützt. Die Er-

---

[1]) Z. anal. Ch. 2. 57.

[2]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 26. 40; Z. anal. Ch. 32. 449 und 35. 338.

wärmung fand in einem Wasserbad statt, dessen Temperatur nicht über 75° gesteigert wurde, da der Siedepunkt von Methylalkohol bei 67°, der von Methylborsäureester bei 65° liegt. Trotz aller Vorsicht trat bei der Destillation stets durch Siedeverzug ein so starkes Stossen ein, dass der Inhalt des Kolbens bis in die Vorlage geschleudert wurde. Dadurch konnte der Versuch nicht weiter durchgeführt werden, und die Analyse musste von neuem begonnen werden. Um das Herüberschleudern der Flüssigkeit zu vermeiden, wurde die Retorte durch einen gewöhnlichen Destillationskolben mit seitlich angesetztem Rohr ersetzt. Aber auch hier zeigte sich das gleiche Hindernis wie bei der Retorte. Selbst als ein Rundkolben von 150 ccm Inhalt mit einem 10 cm langen Halse verwendet und ausserdem ein feinmaschiges Platindrahtnetz in die Mitte des Halses eingesetzt wurde, um die emporgeschleuderte Flüssigkeit zurückzuhalten, liess sich auch bei Anwendung eines Kjeldhal'schen Aufsatzes in den allermeisten Fällen die Analyse nicht bis zur Beendigung durchführen. Es musste angenommen werden, dass das Stossen wahrscheinlich nur vom Methylalkohol herrührt, weil das gleiche heftige Stossen auch bei der Darstellung von absolutem Methylalkohol beobachtet wurde.

Um diesen Uebelstand zu umgehen, machte ich folgenden Versuch. Ich glaubte durch tropfenweise Zugabe von Methylalkohol zu dem im Kolben erhitzten Gemisch von Bor — und Phosphorsäure das Stossen verhindern zu können. Tatsächlich ging die Destillation ruhig von statten. Doch ergab sich bei der Prüfung des Destillates, dass keine Borsäure übergegangen war. Auffallend war bei diesem Versuch, dass das Destillat ölige, mit Wasser nicht mischbare Tropfen enthielt, die stark nach Petroleum rochen und mit Schwefelsäure eine Rotfärbung ergaben. Doch wurde diese Erscheinung nicht weiter untersucht.

Ich kehrte wieder zu dem alten Verfahren zurück. Da bekanntlich durch Schütteln des Gefässes im Moment des Eintrittes des Siedeverzuges dieser meistens aufge-

hoben werden kann, versuchte ich durch fortwährendes Bewegen des Kolbens das störende Stossen zu verhindern, wozu ich mich des Hammers einer elektrischen Klingel bediente. Dieser wurde so angebracht, dass der mit einem Stückchen Gummi überzogene Klöppel nach dem Einschalten der elektrischen Glocke an den Hals des Kolbens anschlug und so die Flüssigkeit in dauernde Vibration versetzte. Das Stossen wurde dadurch so gemindert, dass wenn auch nicht alle, so doch einige Analysen durchgeführt werden konnten. Da zu befürchten war, dass bei dem Stossen Methylborat verloren gehen könnte, wurde die Vorlage mit Natronlauge beschickt. Zum Schutze der letzteren gegen die Luftkohlensäure wurde die Vorlage durch ein Natronkalkrohr verschlossen.

Es sei an dieser Stelle eingeschaltet, dass ich das Ende der Destillation des Methylborates nach dem Vorschlag Spindlers durch Abbrennen einiger Tropfen des letzten Destillates feststellte. Zur Kontrolle der vollständigen Uebertreibung der Borsäure wurde der Rückstand im Kolben untersucht, wozu folgendes von Victor und J. S. C. Wells[1]) angegebenes Verfahren benützt wurde. In einem Reagenzrohr wird die zu untersuchende Substanz mit etwas konzentrirter Schwefelsäure und 10 ccm Alkohol versetzt. Durch einen doppelt gebohrten Kork reicht ein dünnes Glasrohr bis in die Flüssigkeit, während ein zweites Rohr unterhalb des Korkes mündet. Man erwärmt und bläst die Alkoholdämpfe in eine nicht leuchtende Flamme, die bei der Anwesenheit von Borsäure intensiv grün gefärbt wird. Auf diese Weise werden selbst noch solche Spuren sichtbar, die für die Analyse nicht mehr in Betracht kommen. Zu beachten ist jedoch, dass Salzsäure durch Bildung von ebenfalls grünbrennendem Chloräthyl bezw. Chlormethyl täuschen kann.

Von den vielen Analysen, die ich ausführte, konnten nur folgende ohne Störung durchgeführt werden.

---

[1]) Journal of the americ. chem. Soc. 1899. 21. 417.

Angew. Borax	ccm $\frac{n}{10}$ NaOH	berechnet	gefunden	Bo_2O_3 %	Fehler
1.) 0,1804 gr	18,55	0,0662 gr	0,0649 gr	35,99	—0,0013 gr
2.) 0,1950 „	20,50	0,0714 „	0,0718 „	36,79	+0,0004 „
3.) 0,3341 „	35,50	0,1224 „	0,1243 „	37,19	+0,0019 „
4.) 0,1620 „	17,40	0,0593 „	0,0609 „	37,59	+0,0016 „
5.) 0,2433 „	25,40	0,0891 „	0,0889 „	36,54	—0,0002 „
6.) 0,3191 „	33,55	0,1169 „	0,1174 „	36,79	+0,0005 „
			theor.	36,64	

Diese Analysenresultate zeigen deutlich, dass es nicht möglich ist, mit Sicherheit stimmende Zahlen zu erhalten. Bei 1 muss angenommen werden, dass infolge des Stossens etwas Methylborat verloren ging, während die Resultate 3 und 4 den Einfluss von aus der Luft aufgenommener Kohlensäure erkennen lassen. Die Resultate 2, 5 und 6 liegen zwar innerhalb erlaubter Fehlergrenzen. Doch richtet sich gegen ihre scheinbare Richtigkeit der Einwand, dass sie durch Kompensation der Fehler, die durch Borsäureverlust und durch Kohlensäureaufnahme bedingt werden, entstanden sein können.

Meine nächste Aufgabe bestand darin, die Destillation des Methylalkoholes in einer für die Durchführung der Analyse brauchbaren Weise zu leiten. Bekanntlich lassen sich durch Einleiten von Gasen in siedende Flüssigkeiten Siedeverzüge in weitgehendstem Masse verhindern. Doch konnte ich mich bei den ersten Versuchen deshalb nicht zu einer Anwendung entschliessen, weil ich glaubte, dass das leicht flüchtige Methylborat nicht rasch genug kondensirt würde; ausserdem hielt ich es für schwer, auf die Dauer einen kohlensäurefreien Luftstrom herzustellen. Da jedoch durch alle Anordnungen, die ich bisher getroffen hatte, eine sichere Destillation nicht erreicht werden konnte, sah ich mich gezwungen, wenigstens versuchsweise einen Luftstrom in Anwendung zu bringen. Zuerst benützte ich zur Erzeugung des Luftstromes eine Saugpumpe. Die angesaugte Luft wurde durch konzentrierte Kalilauge, dann über Natronkalk geleitet und trat durch ein Kapillarrohr, das bis auf den Boden des Destillationsgefässes reichte, in die Flüssigkeit. Nachdem ich mich davon überzeugt hatte,

dass auch bei längerer Dauer des Durchleitens die Kohlensäure vollkommen absorbiert wird, schritt ich zur Ausführung der Destillation. Wie zu erwarten war, verlief diese so ruhig, dass selbst der Kjeldhal'sche Aufsatz unnötig wurde. Auch konnte festgestellt werden, dass die Natronlauge die Borsäure vollkommen absorbiert.

Ich gelangte zu folgenden zwei Resultaten:

Borax	ccm $\frac{n}{10}$ NaOH	$Bo_2 O_3$ ber.	$Bo_2 O_3$ gef.	%	Fehler
0.3805 g	40.21	0.1393 g	0.1408 g	36.99	0.0015 g
0.2020 „	21.64	0.0740 „	0.0757 „	37.49	0.0017 „

Wie ersichtlich, wurden bei diesen Versuchen zu hohe Werte für Borsäure gefunden. Dies konnte nur davon herrühren, dass die Natronlauge Kohlensäure aufgenommen hatte. Während der Destillation war dies nicht möglich, sondern nur nach Beendigung derselben, als die Vorlage zwecks Abdestillirens des Methylalkohols aus der Lauge mit einem Kühler verbunden werden musste. Trotzdem ich annehmen musste, dass der Alkohol bei der Titration der Borsäure nicht hinderlich ist, führte ich diese Destillation doch aus, weil wegen des verhältnismässig grossen Volumens der Flüssigkeit eine zu grosse Menge Glycerin nötig gewesen wäre. Ausserdem ist natürlich die Titration in konzentrirterer Lösung wegen des viel schärferen Farbenumschlages bedeutend sicherer auszuführen. Auch ist die Ersparnis an Glycerin und das Zurückgewinnen des Methylalkohols namentlich bei einer grösseren Anzahl von Analysen von Vorteil.

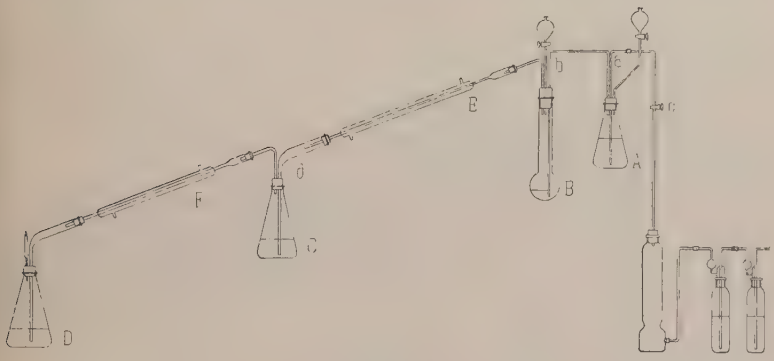
Um das Abnehmen des Kolbens und die damit verbundene Möglichkeit der Aufnahme von Kohlensäure zu vermeiden, änderte ich die Apparatur in der Weise ab, dass ich an die Vorlage vermittels eines Glasrohres einen absteigenden Kühler anfügte, an den sich eine weitere Vorlage anschloss. Auf diese Weise war es möglich, den Alkohol ohne Öffnen des Apparates aus der Lauge abzudestilliren. Die bei den Vorversuchen angewandte Saugpumpe wurde durch eine Druckvorrichtung ersetzt, welche den wichtigen Vorteil bietet, dass an etwaigen undichten Stellen keine

Kohlensäure eindringen kann. Ausserdem wurde die Versuchsanordnung in einer für die Dauer der Versuchszeit bedeutungsvollen Weise umgestaltet. Bisher wurde die zum Übertreiben der Borsäure nötige Menge Methylalkohol in Anteilen von 10 ccm zugegeben. Durch die hiefür nötige Abkühlung und darauf folgende allmähliche Anwärmung trat ein so grosser Zeitverlust ein, dass zu einer Analyse 8—9 Stunden gebraucht wurden. Da ausserdem die anzuwendende grosse Sorgfalt die Überwachung eines zweiten Apparates nicht erlaubte, war an einem Tage nur die Ausführung einer Analyse möglich. Die deshalb nötige Abänderung bestand darin, dass während der ganzen Destillation ein Strom von Methylalkoholdampf durch das Reaktionsgemisch hindurchgeleitet wurde. Auf diese Weise trat an Stelle des unterbrochenen Betriebes ein kontinuirlicher Verlauf der Destillation.

Vorversuche ergaben, dass unter diesen Bedingungen die Borsäure leicht und vollkommen übergetrieben werden kann. Auch ist nicht mehr Alkohol nötig, als bei der früheren Anordnung. Diese neue Anordnung bewährte sich so gut, dass sie bei allen folgenden Analysen beibehalten wurde. Es mag deshalb angezeigt erscheinen, zusammenhängend eine eingehende Beschreibung der Apparatur und der praktischen Ausführung der Analyse zu geben.

Die Gesamtanordnung des für die Borsäurebestimmung angnwandten Apparates geht aus der nebenstehenden Figur hervor. Der Luftstrom, der zur Verhinderung von Siedeverzügen bei der Destillation von Methylalkohol notwendig ist, wird einem Gasbehälter entnommen und zur Entfernung von Kohlensäure durch die beiden mit Kalilauge (1 : 3) gefüllten Waschflaschen sowie durch den Natronkalk enthaltenden Turm geleitet. Um den Luftstrom nicht zu hemmen, wurden Glasröhren von 6 mm innerer Weite verwendet. Durch die in eine Kapillare endigende Einleitungsröhre a gelangt der Luftstrom in den Kolben A von 300 ccm Inhalt, welcher den Methylalkohol enthält. Zwischen diesem Kolben und dem Turm wird ein Hahn c eingeschaltet, um gegebenen Falles ein Uebersteigen von Methylalkohol in

den Turm verhindern zu können. Der Kolben A trägt einen Topftrichter (100 ccm) und ein doppelt rechtwinklig gebogenes Rohr, welches zu Kolben B führt und als Kapillare in die Reaktionsflüssigkeit eintaucht. B ist ein Rundkolben von 150 ccm Inhalt, dessen Hals 20 cm lang ist und eine innere Weite von 3 cm hat. Er ist mit einem Tropftrichter (25 ccm) und mit einem Knierohr versehen, das mit dem Kühler E verbindet. Der an diesen anschliessende Vorstoss d taucht im Kolben C in die Natron-



lauge, welche den Methylborsäureester zu verseifen hat Kolben C und D, welche beide einen Inhalt von 500 ccm besitzen, stehen durch den Kühler F in Verbindung. D, das zur Aufnahme des aus der Natronlauge abdestillirenden Methyalkohols dient, trägt ein Natronkalkrohr.

Wenn eine Analyse ausgeführt werden soll, so bringt man die in einem Wägeröhrchen genau abgewogene Substanz mit Hilfe eines entsprechend gestalteten Halters auf den Boden des Gefässes B. Dem Borat wird so viel 40% ige Phosphorsäure hinzugefügt, dass sich lösliche, primäre Phosphate bilden können. Es hat sich nämlich gezeigt, dass syrupöse Phosphorsäure Klumpenbildung veranlasst, wodurch leicht Borsäure zurückgehalten werden kann. Auch tritt dadurch leicht Verstopfen der Kapillare ein. Das Auflösen ist unbedingt nötig, wenn die Substanz Carbonate enthält. Zur Auflösung von 0,7 bis 0,8 g Borax oder Calciumborat genügten z. B. 4 ccm der 40% igen Säure, was

durch gelindes Erwärmen unterstützt werden kann. Doch muss vermieden werden, dass dabei Wasserdämpfe entweichen, da mit diesen Borsäure flüchtig ist. Etwa am Halse des Kolbens hängen gebliebenes Borat spült man mit der Phosphorsäure oder mit etwas absoluten Methylalkohol herunter. Keinesfalls darf hiezu Wasser genommen werden.

Ist das Borat gelöst, so bringt man den Kolben B an seine Stelle und verdrängt nun durch den reinen Luftstrom die Kohlensäure aus dem System, besonders wenn das zu untersuchende Borat Carbonate enthielt. Schätzt man den Kohlensäuregehalt der Luft in einem Laboratorium, in welchem viele Gasflammen brennen, auf ca. 1 $^0/_{00}$, so entspricht der im Apparat enthaltenen Kohlensäure ungefähr 0,5 ccm einer $\frac{n}{5}$ Natronlauge.

Man gibt nun in den Kolben C etwas mehr einer titrirten Natronlauge als zur Bindung der Borsäure sicher genügt. Möglichst rasch bringt man den Kolben an seinen Platz und dichtet alle Korke mit Collodium. Hierauf schliesst man Hahn c und lässt durch die Tropftrichter in die beiden Kolben A und B Methylalkohol einfliessen. Für 0,2 gr. Borsäureanhydrid genügen 150—170 ccm absoluter Methylalkohol. Davon bringt man den fünften Teil in Kolben B. Man öffnet nun Hahn c wieder und regelt den Luftstrom so, dass im Kolben C pro Sekunde 2—3 Blasen aus der 6 mm weiten Vorstossröhre austreten. In A und B steigt dann eine ununterbrochene Reihe von Bläschen auf. Nun kann man mit der gleichzeitigen Erwärmung von A und B beginnen. Die Temperatur darf nicht über 80° gesteigert werden, da sonst starkes Schäumen eintritt. Unter Umständen wird dadurch die Analyse verdorben. Als Wasserbäder benützt man am besten weite Bechergläser, damit man die Destillation genau beobachten kann. Zur Erhöhung der Sicherheit empfiehlt sich auch die Anwendung einfacher Thermoregulatoren z. B. der von Ostwald angegebenen. Auf diese Weise gelingt es leicht ca. 200 ccm Alkohol in 1—1 $^1/_2$ Stunden zu destilliren. Bevor noch der letzte Rest von Methylalkohol aus A und B

übergegangen ist, kann man schon mit der Erwärmung von C zwecks Abdestillirens des Methylalkohols aus der Natronlauge beginnen. Auch während dieser Destillation lässt man durch den Apparat einen Luftstrom passiren. Wenn der grösste Teil des Alkohols entfernt ist, so kühlt man rasch ab und fügt zu der Lauge etwas Phenolphtaleïn und 50 % Glycerin hinzu. Letzteres kann durch Einätzen einer Skala von 10 zu 10 ccm im Kolben C sehr erleichtert werden. Mit titrirter Schwefelsäure bestimmt man dann den Ueberschuss des Alkalis. Zur Kontrolle, ob alle Borsäure übergegangen ist, prüft man noch den Rückstand des Reaktionsgemisches in Kolben B nach der bereits erwähnten Methode von Wells auf Borsäure.

Die ausserordentliche Genauigkeit, welche die Borsäure-Bestimmungsmethode besitzt, geht aus den 3 nebenstehenden Analysen hervor und wird weiterhin durch eine grosse Anzahl von Analysen bewiesen, welche bei Gelegenheit der Untersuchung der Calciumborate ausgeführt werden mussten.

Angew. Borax	ccm $\frac{n}{5}$ NaOH	Bo_2O_3 berechnet	Bo_2O_3 gefunden	%	Fehler
0,7249 gr	38,0	0,2656 gr	0,2660 gr	36,69	+ 0,0004 gr
0,6608 „	34,60	0,2421 „	0,2422 „	36,65	+ 0,0001 „
0,4570 „	23,94	0,1674 „	0,1676 „	36,67	+ 0,0002 „

In der beschriebenen Weise ausgeführt, dürfte die Dauer einer Analyse sich auf zwei bis drei Stunden beschränken. Besonders bei Verwendung von Thermoregulatoren ist es leicht möglich, zwei Analysen neben einander zu beaufsichtigen. Es erfüllt also diese Methode alle Anforderungen, die an eine praktische Bestimmungsmethode gestellt werden können.

Es sei hier noch angefügt, dass vor jeder Analyse eine Titerprüfung der $\frac{n}{5}$ Schwefelsäure mit Borax ausgeführt und der Gehalt der Natronlauge mit dieser bestimmt wurde. Es wurde Gewicht darauf gelegt, dass die Temperatur bei Entnahme der Lauge nicht zu sehr mit derjenigen bei der Titration differirte.

Die Normalität der anzuwendenden Natronlauge richtet sich nach der Menge Borsäure, die man bestimmen muss. Man wird es möglichst so einrichten, dass man höchstens 30—40 ccm der Lauge braucht. Mit dieser Menge kann man also

bei $\frac{n}{10}$ Natronlauge 0.248 gr Borsäure
„ $\frac{n}{5}$ „ 0.496 „ „

in einer Analyse bestimmen.

Zur Ausführung der Analyse ist unbedingt wasserfreier Methylalkohol notwendig, da sonst sehr grosse Fehler gemacht werden können. Dies geht aus folgenden Beispielen hervor. Zur Verwendung gelangte bei diesen Analysen ein 90 %iger Methylalkohol und ein Calciumborat, dessen Borsäureanhydridgehalt, nach obiger Methode bestimmt, 31,11% betrug.

Angew. Calc. borat	ccm Methylalk.	ccm $\frac{n}{5}$ NaOH	% Bo_2O_3	Fehler in %
0.7712 gr	215	23.10	20.96	10.15
0.8720 „	220	20.60	12.61	18.50

Trotzdem die Analysen mit aller Vorsicht ausgeführt wurden, waren doch Fehler von 10 und 18% zu konstatiren. Es haben also die angewandten Mengen Alkohol nicht genügt.

Die Darstellung von wasserfreiem Methylalkohol wurde jedoch dadurch sehr erschwert, dass kein sicheres Mittel gefunden werden konnte, um den Wassergehalt des Methylalkohols zu bestimmen. Es war naheliegend, das spezifische Gewicht zur Beurteilung des Wassergehaltes heranzuziehen, umsomehr als von Dittmar und Fawsitt[1]) eine ausführliche Tabelle für spezifische Gewichte von Methylalkohol ausgearbeitet worden ist. Es zeigte sich aber, dass für den vorliegenden Zweck diese Tabelle nicht zu verwenden war. Denn, als behufs Darstellung eines wasserfreien Methylalkohols aus einem wasserhaltigen zur Entfernung des nach der Tabelle berechneten Wassergehaltes eine entsprechende Menge metallisches Natrium verwendet wurde,

[1]) Ref: Z. anal Ch. 29. 82.

erhielt ich ein Destillat, das nicht das von Dittmar und Fawsitt angegebene spezifische Gewicht für wasserfreien Methylalkohol aufwies. Vielfach resultirten nach dem Entwässern mit metallischem Natrium Destillate von geringerem spezifischem Gewicht als nach der Tabelle einem wasserfreien Methylalkohol zukommt.

Die Prüfung der bei Aethylalkohol anwendbaren Reaktionen mit Schwefelkohlenstoff u. a. ergab, dass diese beim Methylalkohol nicht ausführbar sind. Merkwürdig war die Beobachtung, dass frisch geglühtes Natriumsulfat oder Kaliumcarbonat das spezifische Gewicht nicht verminderten. Es wurde sogar konstatirt, dass hiebei das spezifische Gewicht zunahm, was auf eine teilweise Auflösung des betreffenden Salzes schliessen lässt. Es scheint also, dass das Wasser mit grosser Energie zurückgehalten wird.

Die Untersuchung der von Claus[1]) zum Nachweis von Wasser in Alkohol vorgeschlagenen Methode, die darauf beruht, dass Natriumamalgam und Anthrachinon mit wasserfreiem Alkohol Grünfärbung, mit wasserhaltigem dagegen Rotfärbung geben, führte zu dem Resultat, dass diese Methode für den vorliegenden Zweck zu empfindlich ist. Es konnte nämlich auch in solchem Methylalkohol, welcher eben durch metallisches Natrium wasserfrei gemacht worden war, die Rotfärbung neben der Grünfärbung beobachtet werden.

Zur sicheren Darstellung von absolutem Methylalkohol blieb also nichts anderes übrig, als den Alkohol mit einer überschüssigen Menge metallischen Natriums zu behandeln. Gut gekühlter Methylalkohol wurde unter Rühren so lange mit kleinen Stückchen Natrium versetzt, bis die langsame Wasserstoffentwicklung annehmen liess, dass kein Wasser mehr im Alkohol enthalten war. Nach der Destillation wurde das spezifische Gewicht bestimmt. Ein Teil des Alkohols wurde nun zur Kontrolle abermals mit Natrium zusammengebracht und nach der Destillation das spezi-

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 10. 927.

fische Gewicht festgestellt. War der Alkohol wasserfrei, so mussten die beiden spezifischen Gewichte übereinstimmen. Da das im Alkohol enthaltene Natriumhydroxyd beim Sieden heftiges Stossen verursachte, musste die Destillation durch Einleiten von trockenem Wasserstoffgas erleichtert werden. Auf diese Weise konnten gute Ausbeuten von wasserfreiem Methylalkohol erzielt werden.

II. Ueber Calciummonoborate.

Die ersten genauen Untersuchungen von Calciumboraten führte Rose[1]) aus, gelegentlich seiner grossen Arbeit „über den Einfluss des Wassers bei chemischen Zersetzungen.“ Das den Boraten gewidmete Kapitel leitet er mit einem Vergleich des Verhaltens der Auflösungen von Boraten mit denen von Hydraten und Carbonaten gegen Wasser ein. Besonders interessant ist die scharfe, von ihm zuerst gemachte Beobachtung, dass „die Austreibung der Säure umso grösser ist, je mehr Wasser als chemische Masse“ wirken könne. Nachdem er darauf hinweist, dass er diese Erscheinung lange nicht zu enträtseln vermochte, beschreibt er besonders eingehend „die Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit der Kalkerde.“

Zur Darstellung von Calciumboraten geht Rose von Lösungen von „neutralem“ Borax, d. i. Mononatriumborat, von gewöhnlichem Borax und von borsaurem Ammoniak aus, welche mit molekularen Mengen Calciumchlorid gefällt werden.

Aus kalten Lösungen von neutralem Borax und Calciumchlorid wurde ein voluminöser Niederschlag erhalten, welcher, ohne ausgewaschen zu werden, zwischen Filtrirpapier getrocknet wurde. Wie die Analyse ergab, nahm

[1]) Poggendorfs Annalen 1852. 86. 561—74 Ref: Liebig's Annalen f. Pharm. u. Ch. 84. 213.

der Niederschlag während des Trocknens bei 100° Kohlensäure auf.

Die Analyse wurde so ausgeführt, dass die salzsaure Lösung des Calciumborates nach Zusatz von Fluorwasserstoffsäure verdampft, der Rückstand mit Schwefelsäure zersetzt und aus der salzsauren Lösung der Sulfate das Calcium als Oxalat gefällt wurde. Im Filtrat wurde die Menge des Natriums bestimmt. Ein anderer Teil des Niederschlages diente zur Untersuchung auf Kohlensäure und auf Chlor. Sehr bedauerlich ist jedoch, dass Rose über die Ausführung der Borsäure — und der Wasserbestimmung keine Mitteilung macht.

Das Resultat der Untersuchung war:

Kalkerde	31.90	6
Borsäure	40.21	6
Kohlensäure	4.42	1
Wasser	20.18	12
Natriumchlorid	2.01	
Calciumchlorid	1.28	
	100.00	

Der Niederschlag entsprach demnach nach dem Trocknen bei 100° im Wesentlichen der Formel $Ca(BoO_2)_2\ 2H_2O$.

Beim Erhitzen auf 200° gab der Niederschlag 10.67 % Wasser ab und zeigte die Zusammensetzung $Ca(BoO_2)_2 \cdot H_2O$.

Der letzte Wasserrest wurde selbst bei 300° nicht vollständig ausgetrieben; denn die Untersuchung des bei 300° getrockneten Niederschlages führte zu der Formel $(2\,CaBoO_2)_2 \cdot H_2O$.

Bei einer zweiten Fällung aus neutralem Borax wurde der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen. Es gelang jedoch nicht, das Chlor vollständig zu entfernen selbst bei Anwendung so grosser Mengen Wasser, dass der Niederschlag fast ganz aufgelöst wurde. Auch in diesem Falle enthielt der Niederschlag Kohlensäure, welche er beim Trocknen aus der Luft aufnahm. Dieses sowie ein aus heissen Lösungen erhaltenes Borat entsprach der gleichen Formel $Ca(BoO_2)_2 \cdot 2H_2O$.

Bei Anwendung von gewöhnlichem Borax entstanden durch Fällung mit Calciumchloridlösungen sehr komplizirte Salze. Sie enthielten immer etwas weniger Borsäure als dem Borax entsprach, weshalb Rose annahm, dass das Wasser die Salze zersetze und Borsäure herauslöse. Die Formel, welche Rose für das direkt gefällte Salz aufstellte, ist $5\,(CaO+2Bo_2O_3+3H_2O)+Ca\,(OH)_2+H_2O$. Durch Auswaschen mit kaltem Wasser wurde ein Borat von der Zusammensetzung $3\,(CaO+2Bo_2O_3+3H_2O)+2\,Ca(OH)_2$ und aus heissen Lösungen eines von der Formel $5\,(CaO+2Bo_2O_3+3H_2O)+2Ca(OH)_2$ erhalten.

Eine ähnliche Zusammensetzung wiesen die aus borsaurem Ammoniak dargestellten Calciumborate auf.

In diesen Formeln erscheint die Annahme von Calciumhydroxyd als sehr merkwürdig. Rose glaubte aber auf sein Vorhandensein in den Calciumboraten deshalb schliessen zu dürfen, weil das in den Boraten enthaltene Wasser erst beim Glühen vollständig entweicht.

Man darf diese von Rose aus Borax dargestellten Niederschläge wohl nicht als Verbindungen sondern nur als Gemische betrachten und zwar als Gemische von Calciumborat und Borsäure.

Freies Calciumhydroxyd ist sicher nicht darin enthalten, wie ja auch Rose gefunden hat, dass derartige Borate keine Kohlensäure anziehen.

Eine grosse Anzahl von Calciumboraten hat A. Ditte[1]) dargestellt und zwar zuerst aus Schmelzflüssen. Beim Schmelzen von Borsäure mit einem Metalloxyd oder einem Carbonat erhält man glasige, durchscheinende Massen von beliebig zu verändernder Zusammensetzung ohne jedes Zeichen von Kristallisation. Versucht man kristallisirte Borate von bestimmter Zusammensetzung darzustellen, so begegnet man einer grossen Schwierigkeit in deren Leichtschmelzbarkeit. Um diese zu umgehen, benützte Ditte ein Gemisch von Kalium-Natriumchlorid, welches bei dunkler Rotglut schmilzt. Trägt man in eine solche Schmelze

[1]) Compt. rend. 77. 785.

amorphe Borate oder die Elemente des gewünschten Salzes ein, so lösen sich dieselben beim Erhitzen in den heisseren Zonen des verwendeten Platintiegels und scheiden sich in den kälteren Teilen kristallinisch aus. Die gebildeten Kristalle vereinigen sich am Rande der Schmelze, gemischt mit den Bestandteilen des Schmelzfusses, zu einem Ring, der von dem erkalteten Tiegel leicht abgehoben werden kann. Durch Behandlung mit kochendem Wasser löst man die Chloride und erhält so die reinen Kristalle.

Zu seinen ersten Versuchen benützte Ditte ein Calciumborat, das er aus Lösungen von Borax und Calciumnitrat darstellte. Demselben gibt er die Formel $3Bo_2O_3 . CaO \cdot 4H_2O$. Er fand, dass es bei 200° sein Wasser verliert und gegen 450° zu einem wasserklaren Glase schmilzt. Beim Eintragen in oben erwähnte Chloridschmelze erhielt er die gleichen Kristalle, wenn er das wasserhaltige (I) oder das geschmolzene Borat (II) verwendete. Die Kristallisation wurde sehr beschleunigt, wenn der Schmelze Calciumchlorid (III) zugegeben wurde In allen drei Fällen erhielt Ditte dieselben Kristalle, quadratische Prismen, welche oft zu Lamellen abgeplattet oder zu Drusen vereinigt waren. Die Kristalle waren farblos und durchscheinend, waren bei 150° leicht löslich in Salpeter- und Salzsäue, dagegen unlöslich in heisser konzentrirter Essigsäure. Bei dunkler Rotglut waren sie leicht schmelzbar. Sie zeigten die gleiche Zusammensetzung und entsprachen der Formel $CaO.Bo_2O_3$, was aus den folgenden Analysen hervorgeht.

	I.	II.		III.		berechnet
CaO	44.57	44.36	44.75	44.86	44.96	44.44
Bo_2O_3	55.42	55.63	55.24	55.14	55.03	55.56

Die chemische Zusammensetzung ist jedoch nicht sehr konstant. Beträgt nämlich der Calciumchloridzusatz ein Viertel des Chloridgemisches, so erhält man bei rascherer Ausbildung der Kristalle ein basischeres Calciumborat. Zu dem gleichen Borat soll man gelangen, wenn man der Chloridschmelze, die dann aus 2 KCl, 2 NaCl und 1 $CaCl_2$

bestehen soll, einfach ein wenig Borsäure zugibt. Es entstehen in diesen beiden Fällen prismatische, längliche Kristalle, welche parallel zu den Seitenkanten gestreift sind. Sie entsprechen der Formel $3CaO.2Bo_2O_3$.

Nach Dittes Angaben erhält man Calciumborate von grösserem Borsäuregehalt, wenn man das aus Borax gefällte amorphe Calciumborat zusammen mit einem Drittel seines Gewichtes Borsäure in die Chloridschmelze einträgt. Es scheiden sich dann lange, seidenartige Nadeln aus, die sich zu dichten Gruppen vereinigen. Die so entstandenen Kristalle (I) sind durch eine zu den Seitenkanten geneigte Endfläche ausgezeichnet. Das gleiche Salz entsteht beim direkten Zusammenschmelzen von überschüssiger Borsäure und Kalk mit der Chloridmischung. Nach dem Erkalten der Schmelze findet man weisse, faserige, perlmutterartige, platte Nadeln (II), die sich leicht von dem Schmelzfuss trennen lassen. Die Analyse solcher Kristalle ergab die Formel $2CaO.3Bo_2O_3$.

	I.		II.	berechnet
CaO	34.66	34.68	34.34	34.78
Bo_2O_3	65.33	65.31	65.60	62.22

Endlich erhielt Ditte noch ein kristallisirtes Calciumborat bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Borsäure.

Weitere drei kristallisirte Calciumborate konnte Ditte[1]) beim Arbeiten in wässerigen Lösungen darstellen. Er hat zuerst Boraxlösung mit Calciumnitrat versetzt und hat einen weissen Niederschlag erhalten, welcher in lufttrockenem Zustand der Formel $2Bo_2O_3.CaO + 5H_2O$, nach dem Glühen der Formel $2Bo_2O_3.CaO$ entsprach. Dieser Niederschlag löste sich etwas in Wasser mit alkalischer Reaktion auf. Gleichzeitig mit dieser Auflösung ging eine Veränderung vor sich. Der Niederschlag verringerte sein Volumen bedeutend, die Masse schien dichter zu werden. Eine Untersuchung der Lösung ergab, dass pro Liter 2.11 gr $Ca(BoO_2)_2$ und 1.60 gr Borsäure enthalten waren. Während

[1]) Annales de Ch. et de Ph. 1883. 249.

aber bei weiterem Auswaschen der Gehalt des Wassers an Calciummetaborat gleich blieb, sank sein Borsäuregehalt allmählich, bis endlich keine freie Borsäure im Waschwasser vorhanden war. Der zurückbleibende Niederschlag hatte aber seine Zusammensetzung geändert, denn er entsprach jetzt nach dem Trocknen einem Calciummetaborat. Dieser Niederschlag aus einem Kalksalz und Borax konnte jedoch nicht kristallisirt erhalten werden. Ueberdeckte man ihn aber mit Kalkmilch, so verringerte er sein Volumen und bildete nach mehreren Stunden kleine Kristalle. Die Umwandlung wurde vollständig bei Anwendung eines Ueberschusses von Kalkmilch. Die so erhaltenen Kristalle waren sechsseitige Prismen oder hexagonale Tafeln, waren sehr rein und stark lichtbrechend und wirkten auf polarisirtes Licht. Ihrer Zusammensetzung nach entsprachen sie der der Formel $CaO.Bo_2O_3 + 7H_2O$. Dieses neutrale Calciumborat verwitterte bei 80° und löste sich in Wasser ohne Zersetzung. Die leicht alkalische Lösung wurde durch die Kohlensäure der Luft leicht angegriffen.

Auch auf direktem Wege erzeugte Ditte kristallisirte Calciumborate. Als er Kalkmilch zu einer bei 40° gesättigten Borsäurelösung fügte, erhielt er beim vorsichtigen Erwärmen des Filtrates auf 70° einen Niederschlag, der sich beim Abkühlen wieder löste. Entfernte er jedoch den grössten Teil der Mutterlauge von diesem Niederschlag, so wandelte sich derselbe in kurze Nadeln um von der Zusammensetzung $2Bo_2O_3.CaO + 3H_2O$. Durch langsames Verdunsten des Filtrates, welches beim Abkühlen klar blieb, erhielt Ditte kleine, durchscheinende Nadeln, welche sich am Boden des Gefässes und an den Wandungen absetzten. Ihre Untersuchung ergab:

Bo_2O_3 50.72 %, CaO 10.14 %, H_2O 39.74 %, was der Formel entspricht $4Bo_2O_3.CaO + 12H_2O$. Ditte nimmt an, dass dieses Tetraborat sich bei 70° unter Borsäureabgabe zersetzt und erklärt hiemit oben erwähnte Erscheinung, dass bei 70° aus dem Filtrat ein borsäureärmeres Borat ausfällt.

Diese beiden Ditte'schen Abhandlungen enthalten zwar sehr schön stimmende Analysen; wie aber diese Resultate erhalten wurden, wird mit keinem Wort erwähnt. Im Uebrigen ist eine Kontrolle der Versuche beinahe bis zur Unmöglichkeit erschwert, weil nicht nur genaue Angaben fehlen, sondern Ausdrücke wie z. B. Kalkmilch überhaupt nicht erkennen lassen, von welchen Mengenverhältnissen der Autor ausgegangen ist.

In dem Handbuch von O. Dammer ist noch ohne Literaturhinweis angegeben, dass Tünnermann durch Fällen von Boraxlösung mit Calciumnitrat einen Niederschlag von der Zusammensetzung $Ca(BoO_2)_2+2HBoO_2$ erhielt. H. Rose erwähnt in seiner oben angeführten Abhandlung diese Arbeit Tünnermanns mit den Worten: „Bei den Untersuchungen ist indessen nicht die gehörige Genauigkeit beobachtet worden, und sie sind nicht mit der gehörigen Umsicht angestellt."

Da ich jedoch die Originalabhandlung von Tünnermann[1]) nicht erhalten konnte, möchte ich das Urteil Rose's doch nicht anführen, ohne darauf hinzuweisen, dass die von Tünnermann gegebene Formel rationeller erscheint als die von Rose.

Ausser den genannten Boraten sind in Dammer's Handbuch die Salze: $3CaO.5Bo_2O_3$ und $2CaO.3Bo_2O_3+6H_2O$ ohne genaue Literaturangabe genannt. Das erstere wird mit verschiedenem Wassergehalt aus Boraxlösung mit Calciumnitrat in der Kälte gefällt. Das zweite erhielt Kraut aus heissen Lösungen von Boronatrocalcit beim Erkalten und Eindampfen.

Es geht aus dieser Zusammenstellung hervor, dass je nach den Versuchsbedingungen Calciumborate der verschiedensten Zusammensetzung erhalten werden. Vielfach sind aber die Angaben in der Literatur so ungenau, dass bestimmte Calciumborate mit Sicherheit kaum herzustellen sein dürften.

---

[1]) Kastner's Archiv für Chemie u. Mineral. 2. I.

Für meine Zwecke war ein reines Calciumborat von konstanter Zusammensetzung Bedingung. Daher verzichtete ich in erster Linie auf die Darstellungsmethoden von Boraten im Schmelzfuss und beschränkte mich allein auf Versuche mit wässerigen Lösungen.

Zur Orientirung ging ich von der Arbeit Rose's aus und stellte nun durch Fällungen von Boraxlösungen mit Calciumchlorid bezw. -Nitrat Calciumborat her. Der weisse, voluminöse Niederschlag löste sich leicht in Salpeter- und Salzsäure, noch leichter in einem Ueberschuss von Calciumchlorid oder -Nitrat, auffallend rasch aber in Salmiaklösung besonders beim Erwärmen. Aus der letzten Lösung konnte das Calciumborat durch Zusatz von Borax nicht mehr gefällt werden. Auch mit Natriumchlorid löste sich der Niederschlag, wenn auch nicht so leicht als mit den vorgenannten Salzen. Es war vorauszusehen, dass dieses Verhalten des Calciumborates nicht ohne Einfluss auf den Niederschlag sein wird. Von geringerer Bedeutung wäre, dass dadurch nicht die ganze Menge des angewandten Calciums als Borat erhalten wird. Wichtig ist jedoch, dass hiemit eine Erscheinung in Zusammenhang gebracht werden muss, die bereits Rose beobachtet hatte. Die Säure des angewandten Kalksalzes ist nämlich aus dem Niederschlag durch Auswaschen nicht zu entfernen. So wurde z. B. eine Fällung aus 200 gr Borax und der entsprechenden Menge Chlorcalcium einige Tage mit Wasser unter Anwendung eines Witt'schen Rührers kräftig gerührt und das Wasser nach Abdekantiren von dem abgesetzten Niederschlag öfters erneuert. Selbst nach 12 Tagen, als das Volumen des Niederschlages schon bedeutend abgenommen hatte, zeigte das Wasser noch deutliche Chlorreaktion. Es ist klar, dass dieselbe unter den obwaltenden Umständen nicht mehr von dem bei der Reaktion aus Chlorcalcium und Borax entstandenem Natriumchlorid herrühren konnte. Vielmehr muss angenommen werden, dass in dem Niederschlag eine ähnliche Verbindung komplexer Natur vorhanden sei, wie vielleicht in den Lösungen von Calciumborat mit anderen Salzen. Eine Wiederholung des Versuches mit

einem durch Calciumnitrat gefällten Borat, welcher ebenfalls die Unmöglichkeit erwies, die Salpetersäure auszuwaschen, musste diese Anschauung befestigen, da die in Frage kommenden Nitrate bedeutend leichter löslich sind, als die entsprechenden Chloride.

Da es also klar war, dass auf diese Weise kein genügend reines Calciumborat herzustellen war, wandte ich mich zur Prüfung der Ditte'schen Arbeit und zwar suchte ich jene kristallisirten Calciumborate zu erhalten, welche nach seinen Angaben direkt aus Borsäure und Kalk entstehen sollen. Am entsprechendsten war wegen des hohen Borsäuregehaltes jenes Borat, welches Ditte bekam, als er „Kalkmilch mit bei 40° gesättigter Borsäurelösung behandelte" und das Filtrat langsam verdunsten liess. Für die so erhaltenen Kristalle gibt er die Formel $4Bo_2O_3 . CaO + 12H_2O$ an.

Wie bereits bemerkt, ist die Kontrolle der Ditte-schen Arbeiten dadurch sehr erschwert, dass dieselben keine genauen Angaben enthalten. In dem vorliegenden Falle ist es einfach unmöglich, aus seinen Worten einen Schluss auf die von ihm eingehaltene Versuchsanordnung zu machen. Geben schon die Bezeichnungen „Kalkmilch" und „bei 40° gesättigte Borsäurelösung" keinen Anhalt für die anzuwendenden Mengenverhältnisse, so lässt der weitere Wortlaut auch darüber vollständig im Unklaren, in welcher Weise mit diesen Substanzen verfahren wurde.

Bei dem folgenden Versuch wurden die Gewichtsverhältnisse von Kalk und Borsäure nach der Zusammensetzung des zu erwartenden Salzes gewählt. Da in der oben angeführten Formel 1 Teil Calciumoxyd 8 Teilen Borsäure entspricht, wurden 30 gr reiner, gebrannter Kalk und 130 gr Borsäure verwendet. Letztere wurde in 1800 gr Wasser bei 40° gelöst und zu dieser Lösung der gelöschte Kalk in kleinen Teilen hinzugefügt. Die ersten Anteile — ca. 4 – 5 gr — lösten sich vollständig auf, während der andere Teil des Kalkes nur sein Volumen unter starker Wärmeentwicklung vergrösserte. Die Lösung wurde längere Zeit bei 50° gerührt und dann filtrirt. Das Filtrat trübte

sich, entgegen den Angaben Ditte's, beim Erwärmen auf 70° nicht. Es blieb also nur noch übrig, zu versuchen, ob durch Verdunsten der Lösung Kristalle erhalten werden können. Um das Verdunsten zu beschleunigen, brachte ich die Lösung in einer flachen Schale unter eine Glasglocke und leitete darüber einen Strom vorgewärmter, getrockneter Luft. Am 10. Tag war bereits ein Drittel der Lösung verdunstet. Während nun Ditte angibt, durchscheinende Kristalle erhalten zu haben, setzten sich bei meinen Versuchen nur warzenähnliche Gebilde am Boden der Glasschale ab. Zur Untersuchung wurde ein Teil derselben durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigt und getrocknet. Die Analyse wurde — auch bei späteren Untersuchungen — in der Weise durchgeführt, dass das Calcium als Sulfat und das Wasser durch Gewichtsverlust bestimmt wurde. Um Calciumsulfat in wägbarer Form zu erhalten, musste zuerst das Bor als Fluorbor verflüchtigt werden. Zu diesem Zweck wurde eine gewogene Menge der Substanz in einem Platintiegel mit rückstandfreiem Fluorammonium versetzt und erwärmt. Nach erfolgter Umsetzung wurde das gebildete Fluorcalium mit Schwefelsäure zersetzt, wobei in den meisten Fällen das Calciumsulfat kristallisirt erhalten wurde. Unter Zusatz von etwas Salpetersäure wurde dasselbe bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

0.7278 gr Calc. borat 0.0475 gr Calc. sulfat
0.0196 „ „ oyyd 2.96 %.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes durch Gewichtsverlust wurde eine in einem Platintiegel abgewogene Menge der Substanz in einem Thermostaten erwärmt.

1. 1.0066 gr Calc. borat

Gewichtsabnahme bei	100°	0.0736 gr .	7.31 %
„ zwischen	100 u. 150°	0.1506 „ .	14.96 „
„ „	150 u. 200°	0.1190 „ .	11.82 „
„ „	200 u. 300°	0.0774 „ .	7.68 „
		Wasser . .	41.77 %

2. 0.7278 gr Calc. borat

Gewichtsabnahme bei 100°	0.0180 gr	2.47	%
„ zwischen 100 u. 200°	0.1510 „	20.75	„
„ „ 200 u. 300°	0.1413 „	11.71	„
Wasser		42.63	%

Der Borsäuregehalt wurde hier nicht direkt bestimmt, sondern aus der Differenz berechnet. Demnach ist die Zusammensetzung:

$$CaO\ 2.96,\ Bo_2O_3\ 54.84,\ H_2O\begin{matrix}41.77\\42.63\end{matrix}\Big\}\ 42.20.$$

Zeugt schon der auffallend kleine Calciumoxydgehalt davon, dass die warzenartigen Gebilde, welche ich erhalten habe, auch chemisch nicht mit den von Ditte beschriebenen Kristallen übereinstimmen können, so wird das noch deutlicher erkennbar, wenn man die Molekularformel berechnet. Dem gefundenen Prozentgehalt würde nämlich die Formel $15\,Bo_2O_3\,.\,CaO + 44H_2O$ entsprechen. Dass aber die vorliegende Substanz tatsächlich ein Gemisch von wenig Calciumborat mit Borsäure ist, erhellt daraus, dass die Ränder schon bei 150° abzuschmelzen begannen, während bereits bei 250° die ganze Masse schmolz.

Es dürfte demnach schwer gelingen, das Ditte'sche Borat zu erhalten, wenn man nicht die Verhältnisse, unter denen Ditte arbeitete, genau kennt. Da ausserdem durch die geringe Löslichkeit der Calciumborate selbst bei grossem Zeitaufwand nur geringe Ausbeuten zu erwarten waren, für die später in Aussicht genommenen Untersuchungen jedoch grössere Mengen eines leicht herstellbaren Salzes benötigt wurden, versuchte ich aus Kalk und Borsäure direkt ein kristallisirtes Calciumborat darzustellen.

Ich ging dabei von folgender Ueberlegung aus. Die stabilste Form der Calciumborate scheint nach dem bis jetzt Vorgebrachten das Calciummetaborat zu sein. Dies geht daraus hervor, dass sowohl nach Rose als auch nach Ditte aus Borax und einem Kalksalz ein Calciummetaborat erhalten werden kann. Ditte stellte es aus dem Schmelzfluss wie auch auf nassem Wege dar. In letzterem Falle ging er von dem Niederschlag aus Borax und einem

Kalksalz aus. Dieser Niederschlag ist zwar direkt nach dem Fällen ein wasserhaltiges, borsäurereicheres Salz, das allerdings leicht Borsäure abgibt. Doch erhielt Ditte durch Ueberdecken mit Kalkmilch Kristalle von der Zusammensetzung $CaO . Bo_2O_3 + 7H_2O$. Nun wurde aber schon gezeigt, dass dieser aus Borax hergestellte Niederschlag nicht rein ist. Ausserdem wird man nach der Ditte'schen Methode ein Gemisch bekommen, in welchem der unveränderte Niederschlag und Kalk neben dem Calciummetaborat vorhanden sind, so dass es fraglich ist, ob letzteres rein zu erhalten ist. Hingegen hinderte nichts daran, anzunehmen, dass beim Einwirken äquivalenter Mengen Borsäure und Calciumhydroxyd ein reines Calciummetaborat entstehen wird, dass unter Umständen kristallisirt.

Bei den nun folgenden Versuchen wurde die Borsäure, um nicht zu viel Wasser anwenden zu müssen, kochend gelöst. Das verwendete Calciumoxyd, das durch Brennen aus reinem Marmor hergestellt war, wurde unter möglichstem Luftabschluss durch eine etwas überschüssige Menge Wasser gelöscht und der so erhaltene Kalkbrei in kleinen Teilen in die heisse Borsäurelösung eingetragen. Nach der Zusammensetzung des zu erwartenden Salzes wurden Borsäure und Calciumoxyd im Verhältnis 124:56.1 angewandt. Es entstanden weisse, voluminöse, amorphe Niederschläge, die nach 3—4 Wochen eine Schichtenbildung zeigten. Die Schichten waren von verschiedenem Aussehen. Das ursprüngliche Weiss ging allmählich in grauweiss über, wobei die Masse durchscheinend wurde. Zu gleicher Zeit verringerte sich das Volumen, so dass die Schichten zum Teil durch ziemlich bedeutende Zwischenräume getrennt wurden. Bei drei Präparaten zeigte sich nach weiterem Verlauf von mehreren Wochen beginnende Kristallisation, welche die ganze Schichte, in welcher sie auftrat, in einigen Tagen erfasste, aber in die anderen Schichten sich nicht fortsetzte. Als Grund hiefür erwiesen sich harte Krusten, welche die einzelnen Schichten voneinander trennten. Wurden diese Krusten entfernt, so kristallisirte das ganze Präparat in wenigen Tagen. Die erhaltenen Kristalle zeigten

keine bestimmte Kristallform, auch nicht unter dem Mikroskop. Sie waren ziemlich hart und spröde, eisartig durchscheinend und hatten einen porzellanähnlichen Glanz. Die überstehende Flüssigkeit wies alkalische Reaktion auf, die bei dem Präparat mit der fortgeschrittensten Kristallisation am stärksten war. Diese Alkalität konnte von der Hydrolyse des gelösten Borates oder von einem kleinen Ueberschuss an Kalk herrühren. Da auch Ditte in alkalischer Lösung Kristalle erhalten hat, so war die Annahme naheliegend, dass vielleicht die alkalische Reaktion der Lösung die Kristallisation erst ermögliche.

Die Kristallisation trat — trotz Impfung — nicht bei allen Präparaten ein. Deshalb wurden nun systematische Versuche angestellt, um die Bedingungen für die Kristallisation näher kennen zu lernen. Im folgenden benützte ich ein von Kahlbaum bezogenes, reines Calciumoxyd, das wahrscheinlich aus gefälltem Calciumcarbonat dargestellt worden war. Um die Versuchsbedingungen möglichst leicht ändern zu können, wurde mit kleinen Mengen in Reagenzröhren gearbeitet. Die angewandten Mengen waren z. B. 2,2 gr. Borsäure, die in ca. 20 ccm Wasser gelöst wurden, und 1 gr. Calciumoxyd, welches nach dem vorsichtigen Löschen zur Borsäurelösung gegeben wurde. Unter Aufwallen und Wärmeentwicklung entstanden Niederschläge von sehr verschiedenen Volumen. Da die Reagenzröhren einen ziemlich gleichen Querschnitt hatten, konnte man nach den Höhen der Niederschläge deren Volumen vergleichen. Die Höhen, welche Niederschläge aus gleichen Reaktionsmengen einnahmen, betrugen 3—5,5 cm. Direkt nach der Fällung zeigten die Niederschläge bei der Untersuchung unterm Mikroskop bei 180facher Vergrösserung nur amorphe Körner und Flocken Nach einigen Tagen änderte sich der mikroskopische Befund. Neben den amorphen waren kantendurchscheinende und vollkommen durchscheinende Teilchen. Kristalle waren nicht erkennbar. Nun wurden die über den Niederschlägen stehenden Flüssigkeiten durch Kalkwasser, bezw. destillirtes Wasser und durch verdünnte Borsäurelösung ersetzt. Dann wurde

ein Teil der Proben tagelang in konstanten Wasserbädern auf 25°, andere auf 30,40 bezw. 50° erwärmt. Sowohl das äussere Aussehen als auch die mikroskopische Untersuchung ergaben, dass keine Veränderung dabei vor sich gegangen war.

Auffällig war, dass bei einem Versuch, bei welchem der gelöschte Kalk zu einer kochenden Borsäurelösung gefügt wurde, ein feinkörniger Niederschlag entstand. Dieser setzte sich leicht ab, und beim Drehen des geneigten Rohres sanken die einzelnen Teilchen, ähnlich wie bei einem kristallinischen Niederschlag, rasch längs der Glaswandung nieder. Unterm Mikroskop zeigten sich nur durchscheinende und zum Teil sogar durchsichtige Körner. Als nun die anderen Niederschläge längere Zeit in siedendem Wasser erhitzt wurden, nahm auch ihr Volumen ab. Zugleich wurde bei der mikroskopischen Untersuchung eine bedeutende Abnahme der amorphen Teilchen konstatirt.

Die systematischen Versuche wurden hierauf mit grösseren Mengen fortgesetzt und zwar mit Benützung von reinem, aus Marmor dargestellten Calciumoxyd. Für die ersten drei Versuche wurden je 11,2 gr Calciumoxyd abgewogen und vorsichtig unter gleichzeitigem Erwärmen gelöscht. Das eine Mal wurde die genau äquivalente Menge Borsäure, also 24,8 gr (I), verwendet, das zweite Mal etwas mehr, nämlich 25,0 gr Borsäure (II) und beim dritten Versuch 24,5 gr (III). Die Borsäure wurde in ca. 200 gr Wasser gelöst und zu der kochenden Lösung der gelöschte Kalk gegeben. Das Volumen der entstandenen amorphen Niederschläge war nicht sehr verschieden. Am 4. Tage bereits zeigte I beginnende Kristallisation und III war beinahe bis zur Hälfte kristallisirt, während bei II, bei dem ein Borsäureüberschuss angewandt worden war, erst nach 14 Tagen eine geringe Kristallisation einsetzte, die aber auch nach langer Zeit nicht weit fortschritt.

Die Versuche schienen also ebenfalls zu beweisen, dass die Kristallisation von der alkalischen Reaktion abhängt, besonders da bei einem vierten Versuch, bei welchem

die doppelte Menge Borsäure angewandt wurde, überhaupt keine Kristallisation eintrat. Deshalb wurde ein weiteres Präparat nach Versuch III angesetzt, zu dem 57 gr Calciumoxyd und 124 gr Borsäure benützt wurden. Jedoch selbst nach 3 Monaten zeigte sich hier nicht die geringste Spur von Kristallisation. Der Niederschlag blieb unverändert weiss. So wurde in der gleichen Weise bei vielen anderen Versuchen verfahren mit dem Resultat, dass unter ca. 35 Fällungen 8 kristallisirten. Auffällig war, dass ein grosser Ansatz aus 253 gr Calciumoxyd und 555 gr Borsäure, also auch nach dem Verhältnis wie bei III, in wenigen Wochen vollständig kristallinisch wurde.

Sehr instruktiv war folgender Versuch, zu dem 178 gr Calciumoxyd und 394 gr Borsäure — also ebenfalls unter Einhaltung des obigen Verhältnisses — verwendet wurden. Um die Einwirkung von Borsäure auf das Calciumoxyd möglichst zu begünstigen, wurde auf einem konstanten Wasserbad 2 Tage lang auf 60° unter gleichzeitigem, kräftigen Rühren erwärmt. Der voluminöse Niederschlag hatte während dieser Zeit sein Aussehen nicht merklich verändert. Bei der Untersuchung des Filtrates stellte sich jedoch heraus, dass ein grosser Teil der Borsäure noch unverändert in demselben enthalten war. Als das Gemisch noch weitere 2 Tage auf 75° unter Rühren erwärmt worden war, zeigte die Untersuchung des Filtrates, dass dasselbe keine freie Borsäure mehr enthielt. Zu diesem Nachweis wurden 10 ccm des Filtrates mit 5 ccm säurefreiem Glycerin versetzt. Nach Zugabe von etwas Phenolphtaleïn wurde mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge titrirt, wobei sofort Rotfärbung eintrat. Vier Tage nach dieser Untersuchung begann das Borat zu kristallisiren. Dieser Versuch bewies, dass die Umsetzung zwischen Borsäure und Calciumhydroxyd sehr langsam vor sich gehen kann. Dadurch erklärt sich, warum bei manchen Versuchen keine Kristallisation eintrat. Wahrscheinlich ist diese nur dann möglich, wenn ein einheitliches Salz vorliegt.

Bei einem weiteren Versuch wurde zur Erleichterung der Umsetzung ein Ueberschuss von Borsäure angewendet,

und 150 gr Calciumoxyd und 490 gr Borsäure (d. i. 158 gr Ueberschuss) zusammengebracht. Wie vorher wurde die Mischung unter starkem Rühren 4 Tage lang in einem geschlossenen Gefäss auf 70° erwärmt. Doch scheint eine Borsäurelösung die Kristallisation ungünstig zu beeinflussen. Die Masse blieb amorph. Erst als die Borsäurelösung durch reines Wasser ersetzt wurde, trat Kristallisation ein, die rasch die Masse ergriff.

Um zu sehen, ob bei grösserem Borsäureüberschuss Calciumtetraborat entsteht, wurden beim nächsten Versuch 56 gr Calciumoxyd und 250 gr Borsäure angewandt. Der gelöschte Kalk wurde in die siedende Borsäurelösung in ganz kleinen Teilen eingetragen, wobei sich ungefähr die ersten 5—8 gr lösten. Die Lösung wurde ebenfalls mehrere Tage erwärmt. Doch blieb der Niederschlag flockig und ballte sich zusammen. Wenn sich nur Calciummetaborat gebildet hatte, so musste das Filtrat eine konzentrirte Borsäurelösung sein. 10 ccm des Filtrates wurden mit 5 ccm Glycerin und etwas Phenolphtaleïn versetzt. Bis zum Eintreten des Farbenumschlages wurden 58,52 ccm $\frac{n}{5}$ Natronlauge verbraucht. (Selbstverständlich wurde der Glycerinzusatz, entsprechend der Vermehrung des Flüssigkeitsvolumens, vergrössert). Dieser Menge $\frac{n}{5}$ Natronlauge entsprechen 0,4095 gr Borsäure. Da ca. 3 Liter Wasser angewandt worden waren, enthielt das Filtrat tatsächlich den gesamten Borsäureüberschuss (ca. 124 gr). Der ziemlich grobkörnige, amorphe Niederschlag zeigte sich auch unterm Mikroskop vollständig amorph. Seine Analyse, die später mitgeteilt werden wird, ergab die Zusammensetzung eines Calciummetaborates mit 4 Molekülen Wasser. Als die Borsäurelösung durch destillirtes Wasser ersetzt wurde, trat auch hier am 5. Tage Kristallisation ein, die bereits am 15. Tage vollständig war.

Derselbe Versuch wurde mit 52 gr Calciumoxyd und 230 gr Borsäure wiederholt. Wie oben wurde auch diesmal die Borsäure nur soweit gebunden, als dem Calciummetaborat entsprach. Auch bezüglich der Kristallisation zeigte die Fällung das gleiche Verhalten.

Es seien hier die Analysen der verschiedenen Calciumborate angeführt. Alle Borate wurden für die Untersuchung in der Weise vorbereitet, dass ein Teil des Niederschlages mit etwas Wasser ausgewaschen wurde, um anhaftende Borsäure zu entfernen. Dann wurde die Substanz verrieben, zwischen Filtrirpapier bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und in einem geschlossenen Gefäss bis zur Untersuchung aufbewahrt. Auf diese Weise wurde die Einwirkung der Luftkohlensäure und ebenso ein durch Verwittern eintretender grösserer Wasserverlust vermieden. Da man es mit nicht ganz einheitlichen Körpern zu tun hatte, war es wichtig, für alle Untersuchungen eines Salzes ein möglichst gleichmässiges Ausgangsmaterial zu haben.

Bezüglich der Ausführung der Analyse ist zu bemerken, dass die Borsäurebestimmung in derselben Weise vorgenommen wurde, wie sie im I. Teil ausführlich beschrieben ist. Die Bestimmung des Calciumoxydgehaltes wurde zum Teil nach der weiter oben bereits angegebenen Methode durchgeführt, die darin bestand, dass das Bor als Fluorbor verflüchtigt, das entstandene Fluorcalcium durch Schwefelsäure in Calciumsulfat übergeführt und als solches gewogen wurde. Bei späteren Untersuchungen wurde der Calciumoxydgehalt durch Titration in folgender Weise bestimmt. Eine abgewogene Menge Calciumborat wurde unter gelindem Erwärmen mit überschüssiger $\frac{n}{5}$ Salzsäure gelöst und unter Anwendung von Methylorange, auf welches Borsäure nicht einwirkt, der Ueberschuss der Säure mit $\frac{n}{5}$ Natronlauge zurücktitrirt. Für die Ausführung der Wasserbestimmung war massgebend, dass befürchtet wurde, es könne Borsäure mit den Wasserdämpfen flüchtig sein. Ausserdem war beobachtet worden, dass bei 300° (ca.) die Kristalle dekrepitiren und zerstäuben. Deshalb wurde die Anordnung getroffen, dass das gewogene Calciumborat auf ein Schiffchen ausgebreitet und mit frisch geglühtem Bleioxyd überdeckt wurde. In einer Verbrennungsröhre wurde dann auf dunkle Rotglut erhitzt und gleichzeitig ein trockener, kohlensäurefreier Luftstrom durch die Röhre geleitet. Das entweichende Wasser wurde in einer gewogenen Chlor-

calciumröhre absorbirt. Durch Anwendung grösserer Mengen wurden die Fehler relativ verkleinert.

In der folgenden Zusammenstellung sind unter I mit III solche amorphe Borate analysirt, die gleich nach der Darstellung dem Einfluss des Wassers entzogen wurden. Mit IV wird die Zusammensetzung eines Borates gezeigt, das nicht mehr amorph, sondern unter der Einwirkung des Wassers bereits in die durchscheinende Form übergegangen war. Es stellt also eine Uebergangsstufe zwischen amorphem und kristallisirtem Calciumborat dar. Analysen V mit VIII geben die Zusammensetzung von vollständig kristallisirten Boraten.

Amorphe Calciumborate.

I.

H_2O : 0.6962 gr Calc. borat 0.2244 gr H_2O 32.23 %
0.7784 „ „ „ 0.2502 „ „ 32.14 „
32.18 %

CaO : 0.5401 gr Calc. borat 26.40 ccm HCl (1 ccm = 0.00738 gr HCl) 0.1497 gr CaO 27.73 %
0.6150 g Calc. borat 30.13 ccm HCl 0.1708 gr CaO 27.79 „
27.76 %

Bo_2O_3 : 0.7706 gr Calc. borat 44.59 ccm NaOH (1 ccm = 0.00808 gr NaOH) 0.3152 gr Bo_2O_3 40.91 %
0.7932 gr Calc. borat 45.58 ccm NaOH
0.3222 gr Bo_2O_3 40.63 „
40.77 %

Mittelwerte		Molekularverhältnis
CaO	27.76	1
Bo_2O_3	40.77	1.17
H_2O	32.18	3.61
	100.71	

II.

H_2O : 0.8374 gr Calc. borat 0.2710 gr H_2O 32.36 %
CaO : 0.6313 „ „ „ 29.43 ccm HCl (1 ccm = 0.00738 gr HCl) 0.1669 gr CaO 26.44 „
0.8739 gr Calc. borat 40.78 ccm HCl 0.2313 gr CaO 26.46 „
26.45 %

Bo_2O_3 : 0.8950 gr Calc. borat 52.39 ccm NaOH
(1 ccm 0.00808 gr NaOH) 0.3704 gr Bo_2O_3 41.39 %
0.7562 gr Calc. borat 44.12 ccm NaOH
0.3119 gr Bo_2O_3 41.25 „
41.32 %

CaO	26.45	1
Bo_2O_3	41.32	1.25
H_2O	32.36	3.81
	100.13	

III.

H_2O : 1.2394 gr Calc. borat 0.4679 gr H_2O 37.75 %
0.8174 „ „ „ 0.3087 „ „ 37.76 „
37.755 %

CaO : 0.5594 „ „ „ 0.4336 gr Calc. sulfat
0.1786 gr CaO 31.93 %
0.6100 „ „ „ 0.4731 gr Calc. sulfat
0.1949 gr CaO 31.95 „
31.94 %

Bo_2O_3 : 0.7099 gr Calc. borat 30.78 ccm $\frac{n}{5}$ NaOH
0.2155 gr Bo_2O_3 30.35 %
0.6926 „ „ „ 30.35 ccm $\frac{n}{5}$ NaOH
0.2125 gr Bo_2O_3 30.67 „
30.51 %

CaO	31.94	1.30
Bo_2O_3	30.51	1
H_2O	37.755	4.81
	100.205	

IV.

H_2O : 0.3261 gr Calc. borat 0.1409 gr H_2O 43.21 %
0.3664 „ „ „ 0.1585 „ „ 43.26 „
43.235 %

CaO : 0.2964 „ „ „ 0.1642 gr Calc. sulfat
0.0676 gr CaO 22.82 %
0.9678 „ „ „ 0.5309 gr Calc. sulfat
0.2187 gr CaO 22.60 „
22.71 %

Bo_2O_3 : 0.2867 gr Calc. borat 28.33 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH
0.0992 gr Bo_2O_3 34.58 %
0.3350 „ „ „ 33.08 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH
0.1157 gr Bo_2O_3 34.56 „
34.57 %

CaO	22.71	1
Bo_2O_3	34.57	1.21
H_2O	43.235	5.93
	100.515	

Nach diesen Analysen dürften diese amorphen Calciumborate Gemische von verschiedenen Salzen sein. Ausserdem zeigt sich, dass ihre Zusammensetzung je nach der Veränderung der angewandten Mengenverhältnisse schwankt. So hat z. B. II mehr Borsäure und III mehr Kalkgehalt, als einem Calcium-Metaborat entspricht. Auch aus dem Wassergehalt lässt sich kein sicherer Schluss auf die Konstitution der vorliegenden Salze ziehen.

Kristallisirte Calciumborate.

V.

H_2O : 0.5496 gr Calc. borat 0.2524 gr H_2O 45.92 %
0.5953 „ „ „ 0.2738 „ „ 45.99 „
45.955 %

CaO : 0.4701 gr Calc. borat 0.2738 gr Calc. sulfat
0.1128 gr CaO 23.99 %
0.8570 „ „ „ 0.4976 gr Calc. sulfat
0.2050 gr CaO 23.92 „
0.4074 „ „ „ 0.2356 gr Calc. sulfat
0.0970 gr CaO 23.83 „
0.4042 „ „ „ 0.2337 gr Calc. sulfat
0.0962 gr CaO 23.82 „
23.89 %

Bo_2O_3 0.2256 gr Calc. borat 19.61 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH
0.0686 gr Bo_2O_3 30.42 „

CaO	23.89	1
Bo_2O_3	30.42	1.02
H_2O	45.955	6
	100.265	

Bei der Darstellung der folgenden kristallisirten Borate wurde — wie weiter oben aus der Beschreibung hervorgeht — ein Ueberschuss an Borsäure angewandt.

VI.

H_2O : 0.6621 gr Calc. borat	0.3042 gr H_2O	45.94 %
0.8522 „ „ „	0.3922 „ „	46.02 „
0.6436 „ „ „	0.2901 „ „	45.85 „
		45.93 %
Cao : 0.6964 gr Calc. borat 29.24 ccm HCl (1ccm		
0.0074 gr HCl)	0.1664 gr CaO	23.90 %
0.7418 gr Calc. borat 30.83 ccm HCl (1ccm =		
0.00747 gr HCl)	0.1771 gr CaO	23.88 „
		23.89 %
Bo_2O_3 : 0.7144 gr Calc. borat 31.40 ccm NaOH		
(1 ccm = 0.008098 gr NaOH)	0.2224 gr Bo_2O_3	31.14 %
0.5946 gr Calc. borat 26.09 ccm NaOH		
	0.1848 gr Bo_2O_3	31.08 „
		31.11 %

CaO	23.89	1
Bo_2O_3	31.11	1.04
H_2O	45.93	6
	100.93	

VII.

H^2O : 1.0869 gr Calc. borat	0.4720 gr H_2O	43.42 %
CaO : 1.1619 gr Calc. borat 46.58 ccm HCl (1 ccm =		
0.007326 gr HCl)	0.2625 gr CaO	22.49 „
1.3068 gr Calc. borat 52.08 ccm HCl		
	0.2935 gr CaO	22.46 „
		22.475 %
Bo_2O_3 : 0.8750 gr Calc. borat 41.86 ccm NaOH		
(1 ccm = 0.008098 gr NaOH)	0.2966 gr Bo_2O_3	33.90 %
0.8053 gr Calc. borat 38.82 ccm NaOH		
	0.2736 gr Bo_2O_3	33.98 „
		33.94 %

CaO	22.475	1
Bo_2O_3	33.94	1.208
H_2O	43.42	6.01

Bei der Darstellung dieses Borates war ein Ueberschuss von 90 gr Borsäure angewandt worden. Zur Untersuchung, ob die Kristalle freie Borsäure enthalten, wurde ein Teil des fein zerriebenen Salzes mit 90 %igem Methylalkohol eine Stunde lang stark gerührt. Das Filtrat, welches sich beim Erwärmen trübte, zeigte bei der Prüfung im Wells'schen Apparat, dass nur gebundene Borsäure in Lösung war. Es ergibt sich also daraus die interessante Tatsache, dass das Calciumborat in Methylalkohol löslich ist. Um die im Alkohol gelöste Menge Calciumborat zu bestimmen, wurde ein Teil der Lösung einer Untersuchung unterzogen, bei welcher folgendermassen verfahren wurde. In einem aliquoten Teil der Lösung wurde mit titrirter Salzsäure der Calciumoxydgehalt bestimmt. In einem zweiten Teil wurde nach Zusatz von 50 % Glycerin die Borsäure mit titrirter Natronlauge gemessen.

Angew. Menge: 10 ccm der methylalkoholischen Lösung.

CaO	ccm HCl (1 ccm = 0.007326 gr HCl)	
	4.65	0.02621 gr CaO
	4.60	0.02591 „ „
		0.2606 „ „

Bo_2O_3	ccm NaOH (1 ccm = 0.008098 gr NaOH)	
	0.45	0.00319 gr Bo_2O_3
	0.40	0.00283 „ „
		0.00301 gr Bo_2O_3

Da die Borsäure bei Gegenwart von Glycerin neutrale Metaborate bildet, so muss zu der gefundenen Menge Borsäure die dem gefundenen Calciumoxyd entsprechende Menge Borsäure addirt werden.

0.02606 gr CaO entsprechen 0.03251 gr Bo_2O_3.
Die Gesamtmenge der Borsäure beträgt demnach 0.03552 gr Bo_2O_3. Daraus ergibt sich ein Molekularverhältnis CaO : Bo_2O_3 = 1 : 1.09.

Zur Kontrolle, ob das Borat durch den Methylalkohol nicht zersetzt worden ist, wurde der Rückstand durch Wasser ausgewaschen, getrocknet und nochmals analysirt.

H_2O: 1.1796 gr Calc.borat 0.5132 gr H_2O 43.50 %
CaO: 1.2351 „ „ „ 49.22 ccm HCl (1 ccm=0.007326 gr HCl)
0.2774 gr CaO 22.46 %

Demnach hat sich unter dem Einflusse des Methylalkohols die Zusammensetzung des Salzes nicht geändert.

VIII.

H_2O:	0.9538 gr Calc.borat				0.4205 gr H_2O	44.07 %
	0.6532 „ „ „				0.2871 „ „	43.95 „
						44.01 %
CaO:	0.6076 „ „ „	0.3150 gr Calc.sulfat			0.1297 „ CaO	21.36 %
	0.5868 „ „ „	0.3040 „ „ „			0.1252 „ „	21.34 „
						21.35 %
Bo_2O_3:	0.9962 „ „ „	49.16 ccm $\frac{n}{5}$ NaOH			0.3441 gr Bo_2O_3	34.54 %

CaO	21.35	1
Bo_2O_3	34.54	1.29
H_2O	44.01	6.41
	99.90	

Während die Analysen der Salze VII und VIII auf eine komptizirtere Zusammensetzung oder auf Gemische verschiedener Borate hinweisen, dürften V und VI ziemlich reine Calcium-Metaborate sein. Wichtig ist, darauf hinzuweisen, dass aus dem unregelmässig zusammengesetzten Salz IV das Salz V hervorgegangen ist, welches einem hexahydratischen Calcium-Metaborat am nächsten kommt.

Um einen Einblick zu bekommen, in welcher Weise das Wasser gebunden ist, wurde bei diesem Salz V die Wasserabgabe bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Das Verfahren war folgendes. In eine Peligot'sche Röhre wurde eine abgewogene Menge des Salzes gebracht und darüber ein trockener, kohlensäurefreier Luftstrom geleitet. Die Erwärmung fand für die Temperaturen von 90—115° in einem konstanten Chlorcalciumbad statt. Bei den Versuchen bei 300° wurde die Peligot'sche Röhre durch eine Liebig'sche Ente ersetzt, die in einem Thermostaten erhitzt wurde. Das entweichende Wasser wurde in einem gewogenen Chlorcalciumrohr absorbirt.

Abgewogene Menge Calciumborat 0.9234 gr

Wasserabgabe bei	20°	nach	3	Stunden	0.0074 gr	0.80%
„	„ 90°	„	3	„	0.2653 „	28 74 „
„	„ 105°	„	2	„	0.0281 „	3.04 „
„	„ 115°	„	2	„	0.0091 „	0.98 „
						33.56%
0.8148 gr Calc-borat	„	„ 105°	„	5½	„ 0.2550 „	31.29 „
0.3245 „	„	„ 290°	„	2	„ 0.1355 „	41.75 „

Aus der Untersuchung der Wasserabgabe bei verschiedenen Temperaturen geht hervor, dass die Kristalle bereits bei gewöhnlicher Temperatur verwittern. Bis 105° verlieren sie $^2/_3$ und ungefähr bis 290° $^5/_6$ des Wassers. Der letzte Anteil geht aber erst bei dunkler Rotglut fort, wobei die Körner des Salzes mit ziemlich grosser Heftigkeit zertrümmert werden. Daraus dürfte der Schluss gezogen werden, dass das kristallisirte Calciumborat eigentlich ein tetrahydratisches Calcium-mono-orthoborat ist.

$$\begin{matrix} & -O\text{-}Bo & -OH \\ & & -OH \\ Ca & & \\ & -O\text{-}Bo & -OH \\ & & -OH \end{matrix} \quad + 4\ H_2O$$

IX.

Interessant musste es sein, die Zusammensetzung eines amorphen aus Lösungen von Borax und einem Kalksalz gefälltem Borat kennen zu lernen, um unter Umständen einen Vergleich mit den aus Borsäure und Calciumhydroxyd dargestellten Boraten anstellen zn können. Das Calciumborat, dessen Analyse folgen wird, wurde aus 12.5 gr Calciumnitrat und 20.2 gr Borax dargestellt also aus solchen Mengen, welche zur Bildung eines Calciumtetraborates nötig wären. Der bei 40° erhaltene, voluminöse Niederschlag wurde sofort abgenutscht und nach dem Auswaschen getrocknet.

H_2O : 0.6424 gr Calc. borat		0.2180 gr H_2O	33.93%
CaO : 0.5957 „ „ „	23.88 ccm HCl (1 ccm = 0.007326 gr HCl)		
		0.1356 gr CaO	22.59%
Bo_2O_3 : 0.8235 gr „ „	50.82 ccm NaOH (1 ccm = 0.008098 gr NaOH)		
		0.3601 gr Bo_2O_3	43.73%

CaO	22.59	1
Bo_2O_3	43.73	1.55
H_2O	33.93	4.67
	100.25	

Die Analyse zeigt, dass kein Tetraborat entstanden ist. Vielmehr stimmt das Resultat mit dem im Dammerschen Handbuch gemachten Angaben überein, wonach ein Salz $3\,CaO.5\,Bo_2O_3$ mit wechselndem Wassergehalt aus Borax und einem Kalksalz entstehen soll. Ausserdem ergibt die Analyse, dass hier ein anderes Molekularverhältnis zwischen Borsäure und Calciumoxyd besteht, als bei den aus Calciumhydroxyd und überschüssiger Bo.säure dargestellten Boraten.

Anschliessend hieran seien einige spezifische Gewichte mitgeteilt, die mittels eines Pyknometers bestimmt wurden. Da Calciumborat in Wasser etwas löslich ist, wurde die Bestimmung zuerst in Methylalkohol vorgenommen, wobei für ein kristallisirtes Calciumborat $d = 1.78$ bei 20^0 gefunden wurde. Als jedoch die Löslichkeit des Calciumborates in Methylalkohol erkannt worden war, wurde dieser durch Xylol ersetzt. Bei diesen Versuchen wurde für amorphe Calciumborate $d = 1.92$ und 1.837, für ein kristallisirtes $d = 1.822$ erhalten.

Es musste von besonderem Interesse sein, darüber Aufschluss zu bekommen, bei welcher Temperatur die Bildung des Hexahydrates am raschesten vor sich geht. Es war anzunehmen, dass durch Bestimmung der Löslichkeit von amorphem und kristallisirtem Calciumborat ein Anhaltspunkt hiefür erhalten werden könnte. Das für diesen Zweck verwendete kristallisirte Salz entsprach nach der Analyse (V S. 40) einem hexahydratischem Borat. Das amorphe Salz (II S. 38) konnte als ein Tetrahydrat betrachtet werden. Es enthielt zwar etwas mehr Borsäure als einem Metaborat entspricht. Aber einerseits stand kein besser zusammengesetztes, amorphes Borat zur Verfügung, andererseits war ja nachgewiesen worden, dass aus einem solchen Salz ein reines Hexahydraht entstehen kann (Vergl. IV u. V).

Zur Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen wurden je 20 gr der Salze mit 1 1/2 Liter luftfreiem, destillirtem Wasser in eine 2 Literflasche gebracht, welche mit einem doppelt durchbohrten, gut anschliessenden Gummistopfen verschlossen wurde. Während durch die eine Bohrung ein Heberohr ging, diente die andere zur Einführung eines als Rührer konstruirten Glasstabes, der — zur Abhaltung der Luftkohlensäure — sehr gut eingepasst war. Um die hiedurch beim Rühren auftretende Reibung überwinden zu können, wurde zur Schmierung Glycerin angewandt. Die Erwärmung geschah in einem Wasserbad von ca. 15 Liter Inhalt, das vermittels eines Ostwald'schen Thermoregulators und durch Rühren auf der gewünschten Temperatur gehalten wurde. Zur Erzielung vergleichbarer Resultate wurden die Versuche mit beiden Salzen zu gleicher Zeit und in demselben Wasserbade ausgeführt.

Nachdem die Lösungen ca. 5 Stunden unter kräftigem Rühren auf bestimmter Temperatur erwärmt worden waren, konnte angenommen werden, dass sie gesättigt waren. Es wurde nun die Flüssigkeit durch den Heber, an welchen ein mit Watte gefülltes Filtrirrohr angeschlossen war, in gewogene Messkölbchen von 50 ccm Inhalt abgelassen. Da zu befürchten war, dass namentlich bei den heissen Lösungen infolge Abkühlung im Filtrirrohr Fehler entstehen könnten, wurde dasselbe dadurch vorgewärmt, dass man vor dem Einfüllen in die Messkölbchen einen genügenden Teil der Lösung ausfliessen liess. Das Gewicht der entnommenen Lösung wurde nach der Abkühlung der gefüllten Messkölbchen durch Wägung derselben bestimmt.

Am Ende jedes Versuches wurden von jeder der beiden Lösungen 4 Proben entnommen, von welchen je 2 zur Bestimmung von Borsäure bezw. von Calciumoxyd dienten. Um den der Hydrolyse entsprechenden Teil der Borsäure zu finden, wurden die für die Borsäureuntersuchung bestimmten Proben mit 50% säurefreiem Glycerin und etwas Phenolphtaleïn versetzt und mit $\frac{n}{5}$ Natronlauge titrirt. Da die Borsäure bei Gegenwart von Glycerin neutrale Metaborate bildet, so gewähren die gefundenen Werte tat-

sächlich einen Einblick in die Hydrolyse der Calciumborate. Der Calciumoxydgehalt wurde durch Titration mit $\frac{n}{5}$ Salzsäure unter Benützung von Methylorange bestimmt.

In nachstehender Tabelle sind die Gewichte der entnommenen Lösungen und die Anzahl ccm der angewandten Massflüssigkeiten sowie deren Titer angegeben. Aus dem Verbrauch an Natronlauge wurde das Borsäure-

I. Amorphes Calciumborat.

Temperatur °	Gewichte der entnommenen Flüssigkeiten in gr	Natronlauge ccm	Titer der Natronlauge mgr	Mittelwert für Bo_2O_3 berechnet auf 1000 gr d. Lösung	Gewichte der entnommenen Flüssigkeiten in gr	Salzsäure ccm	Titer der Salzsäure mgr	Mittelwert für $CaBo_2O_4$ berechnet auf 1000 gr d. Lösung
30	53.0	2.70	8.015	0.365	52 62	12.90	7.347	3 10
	51.51	2.75			51.19	12.50		
50	51,18	2.61	"	0.36	50 93	12.35	"	3.07
	51.76	2.69			51 35	12.45		
60					50.46	12.80	7 38	3.23
					51.33	12.95		
65	51.47	3.05	"	0.415	52.09	13.30	7.347	3.24
	51 42	3.00			50.29	12.83		
70	51.98	3.48	8.098	0.48	50.05	15.35	7 38	3.92
	50 63	3.52			51 15	15.80		
75	50.14	3.05	8.015	0.425	51.16	13.00	7 347	3.23
	51 01	3.00			50 15	12.77		
80	51.21	2.35	"	0.315	51.21	12.48	"	3.07
	51 67	2.30			50 57	12.32		
90	49.83	2.30	"	0.315	50.86	12.49	"	3.10
	50 89	2.25			50.65	12.41		
97	50 67	2.25	"	0.315	51.18	12.54	"	3.10
	50.34	2.27			46.91	11.45		

anhydrid, aus dem an Salzsäure das Calciummetaborat bezogen auf 1000 gr der Lösungen berechnet. Durch Eintragen der so erhaltenen Zahlen in ein Koordinaten-

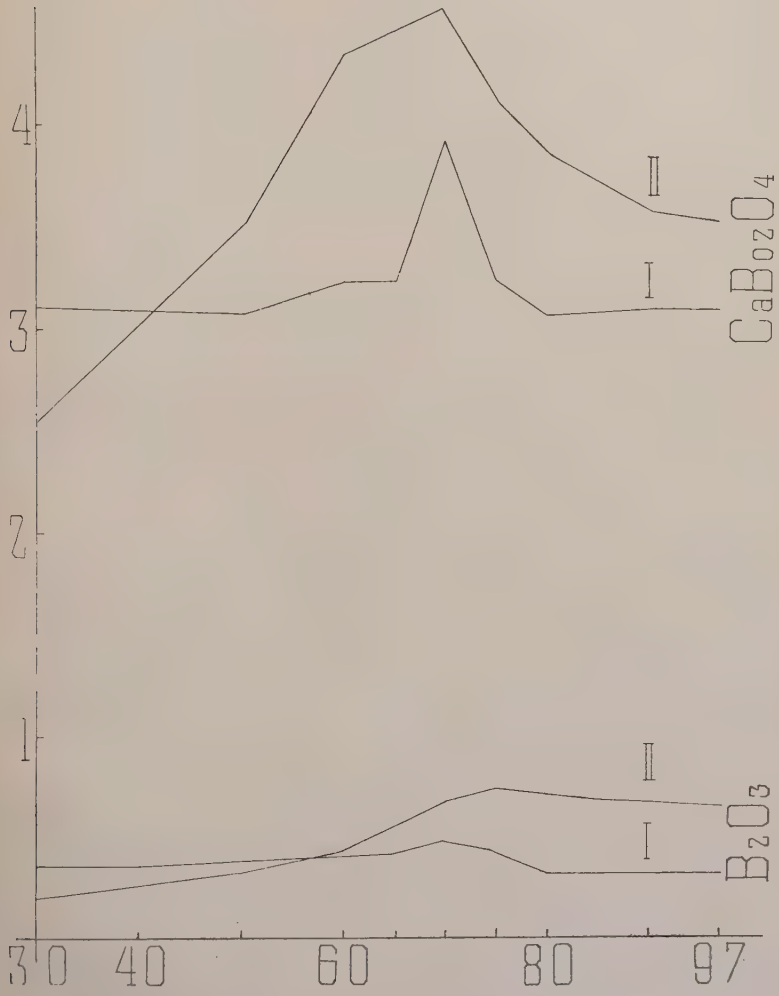
system, in welchem die Gewichte der gelösten Substanzen als Ordinaten fungiren, wurden Kurven (S 49) erhalten, denen folgendes entnommen werden darf. Während die Kurve der Löslichkeit des Tetrahydrates von 30—65° nur wenig steigt und zwischen 65 und 70° sich stark erhebt, zeigt die Kurve für das Hexahydrat eine ziemlich gleichmässige Steigung. Da letztere von einem niedrigerem

II. Kristallisirtes Calciumborat.

Temperatur°	Gewichte der entnommenen Flüssigkeiten in gr	Natronlauge ccm	Titer der Natronlauge mgr	Mittelwert für Bo_2O_3 berechnet auf 1000 gr d. Lösung	Gewichte der entnommenen Flüssigkeiten in gr	Salzsäure ccm	Titer der Salzsäure mgr	Mittelwert für $Ca\,Bo_2O_4$ berechnet auf 1000 gr d. Lösung
30	51.76 53.26	1.44 1.56	8 015	0,205	51 60 52.41	10.30 10.50	7,347	2 54
50	51 19 51.82	2.30 2.40	„	0.32	51.24 51 57	14 30 14.34	„	3.53
60	52.04 53.07	3.12 3.20	8.104	0.43	50.99 52.58	17.70 17.70	7,38	4 35
65	51.51 51.02	4.08 4.30	8.015	0.57	50.67 50.31	17.85 17.75	7.347	4.47
70	50.87 51.47	4.73 5.12	8.098	0.68	50.81 51.45	18.80 17.98	7.38	4 57
75	50.25 50 15	5.23 5.32	8.015	0.735	50.79 50.15	16 70 16.12	7.347	4.11
80	51 13 50.57	5.10 5.10	„	0.705	49.28 51 04	15.03 15.45	„	3.86
90	49.57 49.28	4.72 4.80	„	0.675	50.22 50.76	14 20 14.40	„	3.59
97	50.71 50.24	4 61 4.67	„	0.645	51.46 50 23	14.30 13.95	„	3.53

Punkt ausgeht und einen höheren Punkt erreicht, als die des Tetrahydrates, muss ein Schnittpunkt beider Kurven entstehen, der bei ca. 42° gefunden wurde. Nach Erreichung

eines Höhepunktes bei 70° fallen bei weiterer Temperatursteigerung beide Kurven in ziemlich gleicher Weise ab. Die Kurven für die der Hydrolyse entsprechenden Borsäure weisen einen ähnlichen Verlauf auf.



Der Schnittpunkt bei 42° dürfte die beginnende Umwandlung des Tetra- in das Hexahydrat bezeichnen. Die energische Steigerung der Kurve des Tetrahydrates bei 65°

findet vielleicht darin eine Erklärung, dass bei dieser Temperatur die Umwandlung sehr weit fortgeschritten ist.

van t'Hoff[1]) hat in letzter Zeit einen Teil einer Arbeit über Calciummonoborate veröffentlicht, in welchem er darlegt, dass das Hexahydrat im Dilatometer einen Umwandlungspunkt bei 45,5° zeigt. Da durch Behandlung von Hexahydrat mit Wasser bei 50° allmählich Kristalle von Tetrahydrat entstehen, lag es nahe, die Temperatur 45,5° als Umwandlungspunkt für Hexa- und Tetrahydrat anzusehen. Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben jedoch für beide Hydrate einen Schnittpunkt unweit 24°. Eine Bestätigung wird hiefür darin gefunden, dass bei 45,5° ein Bihydrat $Ca(BoO_2)_2+2H_2O$ entsteht.

Das kristallisirte, hexahydratische Calciummonoborat van t'Hoff's ist aus amorphen Niederschlägen durch Einwirkung von Lösungen von Natriumchlorid bereitet worden. In der verschiedenen Darstellungsweise der Salze ist wahrscheinlich die Erklärung des Widerspruches seiner Beobachtungen mit den meinigen zu suchen. Bei allen meinen Arbeiten erhielt ich nur amorphe Tetrahydrate, während alle kristallisirten Salze Hexahydrate waren, ob sie nun bei höherer oder bei Zimmertemperatur entstanden waren.

Für die Darstellung eines kristallisirten, hexahydratischen Calciummonoborates aus Borsäure und Calciumhydroxyd ergibt sich aus meinen Wahrnehmungen, dass bei der Herstellung die Mengenverhältnisse möglichst genau einzuhalten sind. Die Umsetzung wird sehr beschleunigt, wenn das Calciumhydroxyd in kleinen Teilen zu der Borsäurelösung hinzugefügt und das entstandene Gemisch mehrere Tage unter kräftigem Rühren auf 60—70° erwärmt wird. Ist die Umsetzung eine vollständige, so tritt, ohne dass weiter erwärmt werden müsste, innerhalb ca. 10 Tagen Kristallisation ein.

---

[1]) Sitzungsberichte d. k. preuss. Akad. d. Wissenschaften 1906 37/38. S. 653.